Über einige

homologe Theercumarone

sowie die Darstellung

zweier neuer Homologen des Cumarons.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der Universität zu Rostock

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Johannes Boes

aus

Worringen (Rheinland).

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1899.

Über einige

homologe Theercumarone

sowie die Darstellung

zweier neuer Homologen des Cumarons.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der Universität zu Rostock

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Johannes Boes

aus

Worringen (Rheinland).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1899.

Ref.: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Dem Andenken seiner Mutter

und seinem Vater

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Nach dem heutigen Stande der Wissenschaft kann eine vollständige Erklärung des Theerprozesses, sowie der Anwesenheit der einzelnen Bestandtteile des Theers kaum gegeben werden, weil die einzelnen Ansichten, welche hierüber ausgesprochen worden sind, noch sehr der experimentellen Bestätigung bedürfen. Es ist jedoch nicht uninteressant, die einzelnen Annahmen und Beobachtungen, welche sich auf die Entstehung einzelner bedeutender Verbindungen des Theers beziehen, zusammenzustellen.

Die Zusammensetzung der vier Arten von Produkten, welche sich bei jeder trockenen Destillation bilden, ist von verschiedenen Faktoren abhängig, besonders sind es Ausgangsmaterial und Destillationsmethode. Der erste Faktor, das Ausgangsmaterial übt natürlich einen grossen Einfluss auf die Bildung der einzelnen Produkte; aber auch die Art der Destillation, insbesondere die Höhe der Temperatur, der Gasdruck, die zur Verwendung gelangenden Apparate, und die Zeit spielen eine nicht minder grosse Rolle bei der Zersetzung der verwendeten Materialien, und ganz bestimmte Produkte des pyrogenen Prozesses verdanken sicherlich ihr Dasein der Destillationsmethode.

Für die Theorie sind besonders die Versuche von Berthelot wichtig geworden, welche er mit den Kohlenwasserstoffen anstellte. Aus den Synthesen geht

hervor, dass selbst die einfachsten Bruchstücke durch Austritt von Wasserstoff oder Abspaltung von Kohlenstoff zu komplizierten Kohlenwasserstoffen zusammentreten, dass aber auch umgekehrt höhere Kohlenwasserstoffe durch Abbau in einfachere Verbindungen gespalten werden können.

Während Berthelot speciell den Aufbau von Kohlenwasserstoffen im Auge hatte, zielten Engler's[1] Arbeiten auf einen Abbau durch Spaltung höherer Verbindungen ab.

Ausser den Genannten haben sich noch andere namentlich Graebe, G. Schultz, Barbier und Carnelly speciell mit der Zersetzung organischer Körper durch starke Hitze beschäftigt und sind zu ähnlichen Resultaten gelangt.

Nach Berthelots[2] Ansicht ist dem Acetylen bei der Theerbildung, sowie bei dem Zustandekommen von complicierteren Kohlenwasserstoffen eine grosse Rolle zuzusprechen. Nach seiner Annahme kondensieren sich 3 Mol. Acetylen zu 1 Mol. Benzol. Letzteres vereinigt sich mit 1 Mol. Acetylen zu Styrol und dieses wieder mit einem Mol. Acetylen zu Naphtalinhydrür.

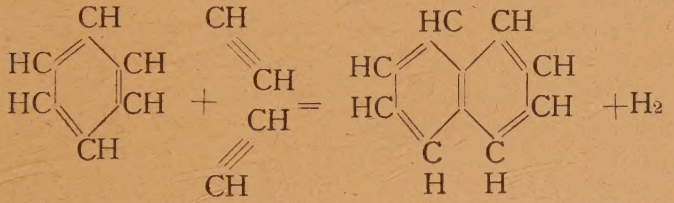
Ausser dem Acetylen ist nach O. Jacobsen[3] noch dem Allylen eine Bedeutung bei der Bildung der Benzolhomologen zuzusprechen.

An die Beobachtungen und Betrachtungen von Berthelot und O. Jacobsen reihen sich Bemerkungen von R. Anschütz,[4] welche sich auf die Bildung von komplizierten Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe beziehen. Anschütz weist darauf hin, dass die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers,

---

[1]) B 21, 816
26, 1449.
[2]) Ann. 139, 281.
[3]) B. 10, 853.
[4]) B. 11, 1213.

die ihr Dasein der Einwirkung starker Hitze verdanken und aus mehreren Benzolkernen bestehen, der Ortho- resp. der Diorthoreihe angehören. Auch er nimmt ebenfalls wie Berthelot an, dass bei diesen pyrogenen Synthesen das Acetylen eine grosse Rolle spiele. Beispielsweise denkt er sich das Naphtalin aus dem Benzol dadurch entstanden, dass sich 2 Mol. Acetylen unter Wasserstoffverlust an ein Molekül Benzol in Orthostellung angelagert haben.



Aus Naphtalin und 1 Mol. Acetylen würde Acenaphten entstehen:

$$C_{10}H_8 + C_2H_2 = C_{12}H_{10}$$

1 Mol. Naphtalin und 2 Mol. Acetylen geben entweder Anthracen oder Phenanthren. Nicht allein nach der soeben besprochenen Art von Reaktionen könnten die im Theer vorkommenden Diphenylenderivate, wie Fluoren, Phenanthren nach Anschütz entstanden sein, sondern auch aus den entsprechenden primär gebildeten Diphenylabkömmlingen, wofür deren synthetische Bildungsweisen sprechen. Für die Condensation der letzteren durch starke Hitze stellte er folgende Gesetzmässigkeit auf: „Pyrocondensationen von Phenyl-phenylderivaten zu Diphenylenderivaten finden immer so statt, dass die die Phenylenreste zusammenhaltenden Atome oder Atomgruppen zu der Bindungsstelle der Phenylenreste die Diorthostellung einnehmen.

Als Beispiel der Beobachtung von Anschütz möge die Synthese des Phenanthrens dienen, wo bei der Verschmelzung dreier Benzolkerne die Kohlen-

wasserstoffe der Mittelgruppe die Ortho-Stellung zu den Seitenkernen einnehmen. Die Bildung des Phenanthrens aus o-Ditolyl, und seine Oxydierbarkeit zu Diphensäure zeigen, dass es ein Derivat des Diphenyls ist; da die Diphensäure eine Di-ortho-diphenyl-dicarbonsäure[1] ist, so ist auch das Phenanthren ein Diorthoderivat.

Die Bildung der primären Basen denkt man sich aus Kohlenwasserstoffen oder aus den Phenolen und Ammoniak.

Secundäre Basen werden sich wohl aus den primären Basen durch die Einwirkung starker Hitze oder durch Reaktion mit den Phenolen bilden, sie condensieren sich dann weiter unter Wasserstoffaustritt zu den beständigen Carbazolen.

$$2C_6H_5NH_2 = NH_3 + C_6H_5NHC_6H_5$$
$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5OH = H_2O + C_6H_5NHC_6H_5$$
$$C_6H_5NHC_6H_5 = H_2 + \begin{matrix} C_6H_4 \\ \dot{-} \\ C_6H_4 \end{matrix} > NH$$

Das Zustandekommen des Chinolins lässt sich durch Zusammentreten von Anilin und Allylen unter Aspaltung von Wasserstoff erklären.

Bei allen diesen Reaktionen zu Kohlenwasserstoffen und Basen sind wahrscheinlich noch eine Anzahl von nicht bekannten Verbindungen thätig, nach deren Isolierung und näherer Betrachtung man erst in der Lage sein wird, die Lücken die die Theertheorie zeigt, auszufüllen. Zu diesen Produkten gehören höchst wahrscheinlich[2] Körper mit aldehydartigen Gruppen, die ja besonders befähigt sind, unter sich oder mit anderen Körpern zu höheren molekularen Verbindungen zusammenzutreten. Dass weiter die Theerbildung nicht allein dadurch geschieht, dass einfachere Körper unter dem Einfluss grosser Hitze zu grösseren Atomkomplexen sich vereinigen, sondern auch dadurch, dass die Körper

---

[1]) Ann. 196, 1.
203, 95.

[2]) B. 18, 859.

mit geringerem Molekül als Spaltungsprodukte complicierterer auftreten, ist lange bekannt, und die Ansicht, dass die Theerbildung lediglich ein Abbauprocess und Reduktion sei, tritt immer mehr hervor.

Sodann sei auch auf die Untersuchungen von K. E. Schulze[1] hingewiesen in seiner Arbeit „Über hochsiedende, im Steinkohlentheer enthaltene Phenole", welcher die Oxyderivate des Naphtalins aus dem sogenannten Grünoel des Theers isolierte. Die Thatsache, dass diese Oxyderivate in dem Anthracenoel sich vorfinden und in nicht geringer Menge, wie aus der betreffenden Abhandlung hervorgeht, vorhanden sind, führt zu einer den bisher üblichen Annahmen ganz entgegengesetzten Erklärung über das Zustandekommen der Theerkohlenwasserstoffe. Auch Schulze glaubt hauptsächlich an einen Reduktionsprocess. Die Entstehung der Phenole in den Destillaten der Kohle findet wahrscheinlich direkt aus dem Ausgangsmaterial statt. Sie scheinen sich in erster Linie zu bilden und dann auf complicierte Gebilde einzuwirken.

An dieser Stelle sei es mir gestattet die Ansicht Schulzes in der erwähnten Abhandlung über die Entstehung der Oxyderivate und Kohlenwasserstoffe im Theer anzuführen: „Die Annahme, dass das Wasser bei der Einwirkung auf Benzolkohlenwasserstoffe unter Austritt von Wasserstoff die Veranlassung zu Bildung der Phenole gebe, vielleicht nach der Gleichung:

$$C_nH_{2n-6} + H_2O = C_nH_{2n-6}O + H_2$$

erscheint unstatthaft. Ein nach dieser Gleichung verlaufender Prozess wäre eine Oxydation, und wie kann da Oxydation statthaben, wo schon durch die Einwirkung des Wassers auf glühenden Kohlenstoff, ferner durch Abspaltung von Wasserstoff aus wasserstoffreichen Verbindungen allerorts die kräftigsten Re-

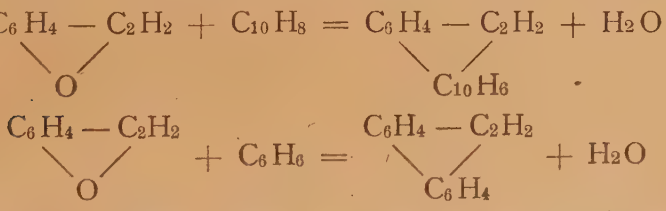
[1]) Ann. 227, 143.

duktionserscheinungen zu erwarten sind; nicht Oxydation der Kohlenwasserstoffe führt zu den Phenolen, sondern Reduktion der Phenole führt zu den Kohlenwasserstoffen. Die primären Produkte der Spaltung der Steinkohlen durch die Hitze sind die Phenole; diese spalten teilweise Wasser ab und geben so Veranlassung zur Bildung hochsiedender Kohlenwasserstoffe, teils werden sie reduciert und liefern die niedriger siedenden Kohlenwasserstoffe, teilweise werden ihre Moleküle ganz gespalten und liefern so das Leuchtgas, teils endlich entziehen sie sich, sobald ein Gleichgewichtszustand zwischen den verschiedenen Reaktionen eingetreten ist, unzersetzt der Einwirkung der hohen Temperatur. Die Annahme, dass die Steinkohlen in erster Linie Phenole liefern, scheint auch dadurch nahe gelegt, dass ja unter den Destillationsprodukten des Holzes sauerstoffhaltige Körper neben Wasser: Methylalcohol, Aceton, Essigsäure, mehrwertige Phenole bezw. deren Äther die Hauptrolle spielen. Nun ist aber doch Steinkohle nichts anders, als veränderte Cellulose. Die Veränderungen dürften sich wesentlich auf Abspaltung von Wasser, vielleicht auch Methan, beschränken. Dadurch sind im Innern der Cellulosemoleküle neue Bindungsverhältnisse und weiterhin vermutlich Vereinigung mehrerer Moleküle zu einem Complex eingetreten. Dies tritt in der Bildung der complicierteren Moleküle der Steinkohlendestillationsprodukte gegenüber denen der Holzdestillation deutlich hervor."

Gegen die früher allgemein geltende Anschauung, dass die Theerkohlenwasserstoffe sich aus den Acetylen bezw. Allylen durch Polymerisation bilde, spricht das relative geringe Vorkommen von Acetylen in den gasförmigen Produkten, (0,06 %) der trockenen Destillation, sowie der Umstand, dass das Allylen bisher in den Produkten nicht beobachtet wurde. Jacobsen glaubt,

dass es darin seinen Grund habe, dass das Allylen weniger leicht der Condensation entgehe, wie das Acetylen. Zu seiner Theorie gelangt Schulze durch die Beobachtung, dass die von ihm aus dem Anthracenoel isolierten Phenole beim Destillieren eine teilweise Zersetzung zu flüssigen Kohlenwasserstoffen unter Abscheidung von Wasser erleiden. Seine Anschauung wird unterstützt von H. Köhler[1] in seiner Notiz „Über eine eigentümliche Bildungsweise des Anthracens", wodurch er zu dem Schluss gelangt, dass sich aus den phenolartigen Körpern des Steinkohlentheers, unter gewissen Bedingungen Anthracen bilden kann.

Nach den Untersuchungen von Krämer und Spilker[2] gesellt sich in die Reihe der Theerbestandteile ein Körper, dem vielleicht auch ein gewisser Anteil bei der Theerbildung zuzusprechen ist. Nachdem die Anwesenheit von Cumaron im Schwerbenzol sicher gestellt war, tauchte der Gedanke auf, dass dieses vielleicht eine Rolle spiele beim Zustandekommen desChrysens. Krämer und Spilker gelang es sodann,das Chrysen und Phenanthren durch Condensation aus Cumaron aufzubauen.

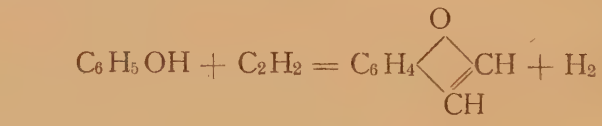


Der Gedanke, dass das Cumaron oder die Körper, aus denen es sich durch Spaltung vielleicht bildet an dem Aufbau der so zahlreichen hochmolekularen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers einen gewissen Anteil nehme, lässt sich daher nicht abweisen. Die früher allgemein gültige Annahme, wonach diese Sub-

[1]) Ber. 18, 859.
[2]) Ber. 23, 78.

stanzen vorzugsweise durch Polymerisation von Acetylenen und deren weiteren Condensationsprodukten unter Wasserstoffaustritt entstehen sollen, kann daher nicht mehr in ihrem ganzen Umfang aufrecht erhalten werden. Freilich hat sich aus Naphtofuran und Naphtalin das Picen nicht aufbauen lassen, wie aus den Untersuchungen von J. Hesse[1] hervorgeht.

Was nun die Ansicht über die Entstehung des Cumarons im Theer betrifft, so könnte man annehmen, dass wieder Phenol bei diesem Process der Hauptfaktor ist; vielleicht ist es ein intermediäres Produkt zwischen den höheren Kohlenwasserstoffen und Phenol. Nach der Ansicht von Stoermer liesse sich die Bildungsweise durch die Gleichung:



veranschaulichen. Die Theorie wird aber erst durch experimentelle Versuche ihre Bestätigung finden können. Neben dem Cumaron findet sich bekanntlich auch das Inden im Steinkohlentheer, das darin ebenfalls von Krämer und Spilker[2] entdeckt wurde. Cumaron und Inden zeigen chemisch grosse Ähnlichkeit; wegen des Sauerstoffmangels der einen Verbindung werden sie aber wohl im Theerbildungsprozess eine verschiedene Rolle spielen. Beide sind äusserst beständig gegen Alkalien, bilden mit Pikrinsäure Pikrate, addieren leicht Halogen, werden leicht durch concentrierte Mineralsäuren verharzt, lassen sich beide an derselben Stelle hydrieren, Verschiedenheiten weisen sie dagegen in den polymeren Verbindungen und ihren Spaltungsprodukten auf. Die aus dem Cumaron mittelst Schwefelsäure

[1]) Dissertat. München 1898.
[2]) Ber. 23, 3276.

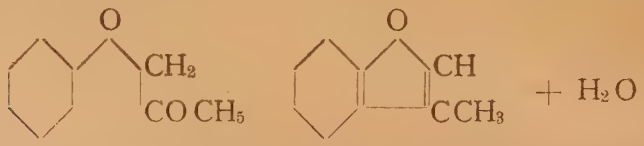
dargestellten Polymeren[1] zeigen entweder das vier- oder achtfache Molekül je nach der obwaltenden Temperatur. Beim Inden ist eine derartige auffallende Regelmässigkeit bei der Darstellung des polymeren Indens bis jetzt nicht beobachtet worden. Trocken destilliert verhalten sich beide Polymere verschieden. Während polymeres Inden Hydrinden (70%) bildet, ist beim Cumaron die Entstehung der Hydroverbindung nicht beobachtet worden, sondern es wird nur die monomere Verbindung zurückgebildet, wie durch neuere Untersuchungen von Stoermer und v. Finckh festgestellt wurde.

Bei dieser Gelegenheit sei es mir gestattet, noch auf eine Bemerkung in der Abhandlung von Krämer und Spilker[2] hinzudeuten, die einen Hinweis auf den Theerprozess liefert: „Nach ihrer Meinung sind die Produkte der pyrogenen Zersetzung vorzugsweise sekundäre Rückbildungen aus den ursprünglichen einfachen Spaltungsprodukten. Methan, Äthylen, Acethylen, Formaldehyd, Ammoniak u. a. m. fügen sich zu polymolekularen Verbindungen, teilweise unter Wasseraustritt zusammen, welche dann in einer gewissen Gesetzmässigkeit weiterer Wasserabspaltung zur Entstehung höher molekularer Gebilde Anlass geben. So nur erklärt sich im Steinkohlentheer die Anwesenheit aller dieser durch den schrittweisen Austausch eines oder mehrerer Acetylen- gegen Phenylenmoleküle entstehenden Körperreihen.“ Von den Homologen des Indens sind nur wenige, im Benzolkern substituierte bis jetzt überhaupt nicht, von den Cumaronhomologen zahlreiche, sowohl im Benzol- wie Furankern methylierte bekannt geworden.

---

[1]) Diss. v. Finckh, Rost. 1899.
[2]) B. 23, 78.

Ein methyliertes Inden wurde von Roser[1] synthetisch durch Destillation der aus Benzyl-Acetessigäther und Schwefelsäure erhaltenen Methylindencarbonsäure mit Natronkalk dargestellt. Es entsteht weiter in geringer Menge bei der Einwirkung von Vitriolöl auf Benzylaceton[2]. Es siedet bei 205—206°. Riecht unangenehm. Bildet wie das Inden selbst eine sehr unbeständige Pikrinsäureverbindung. Es verharzt ebenso wie Inden mit conc. Mineralsäuren. Die im Kern einfach und zweifach methylierten, sowie ein dreifach methyliertes Cumaron wurden von Stoermer und seinen Schülern aus den Phenoxylacetalen mit einem geeigneten Condensationsmittel dargestellt. Weiter stellte er das bei 2 im Furankern methylierte Cumaron dar. Nach Stoermer[3] wird Phenacetol in durch Kältemischung gekühlte conc. Schwefelsäure eingetragen. Es entsteht eine rote dicke Mischung, welche man nach Verdünnung mit Wasser und Neutralisation mit Alkali mit Wasserdämpfen destilliert. Das übergehende gelbliche Öl ist das 2Methylcumaron, welches bei 193—94° siedet und alle Eigenschaften des von Hantzsch dargestellten Methylcumarons besitzt.

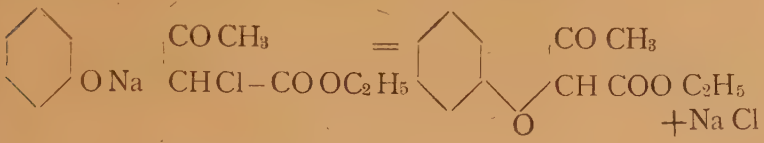


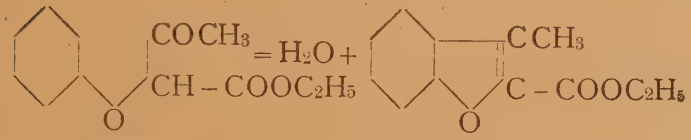
Hantzsch[4] geht von Chloracetessigäther aus, indem er diesen auf das Natriumsalz des Phenoles einwirken lässt. Er erhält dadurch zunächst Phenoxylacetessigäther, welcher sich zu Methylcumarilsäureäther condensieren lässt. Durch Verseifung des Esters

---

[1]) Ann. 247, 160. Pechmann B. 16, 517.
[2]) B. 23, 1883.
[3]) B. 28, 1254 — Habilitatschr. Rost. 97.
[4]) B. 19, 1291.

kann dann leicht die freie Säure und daraus wieder das betreffende Cumaron gewonnen werden. Er gelangt so zu einem Methylcumaron, welches im Furankern methyliert ist.





Die verschiedenen synthetischen Darstellungen haben vor allem den Nachteil, dass sich das Cumaron nach den einzelnen Methoden nur in geringer Menge darstellen lässt. In grösserer Menge hat man es bisher nur im Steinkohlentheer gefunden; ein weiteres Vorkommen ist bis jetzt nicht ermittelt worden. Krämer und Spilker[1] isolierten das Cumaron aus den zwischen 168—175° siedenden Anteilen der leichten Theeröle, welche bereits von den anhaftenden Phenolen und Pyridinbasen durch Behandlung mit Alkalien und Mineralsäuren befreit waren, durch Überführung in die Dibromverbindung, welche sich durch Eintragen von Brom in das stark gekühlte Theeröl bildet. Aus diesem Additionsprodukt wird das eine Bromatom durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und späteres Destilliren im Dampfstrom abgespalten. Das so erhaltene Monobromcumaron wird in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, was das Austreten von Brom als Bromwasserstoff zur Folge hat. Das nun völlig von Brom befreite Cumaron wird mehrmals der fraktionierten Destillation unterworfen, und als eine farblose und stark lichtbrechende Flüssigkeit von öliger

1) B. 23, 78.

Beschaffenheit erhalten, deren Siedepunkt zwischen 170—71° bei 758 mm Barometerstand liegt. Der umständliche Weg über die Dibromverbindung, wie er anfangs zur Darstellung des Cumarons beschritten werden musste, konnte bald verlassen werden, da sich herausstellte, dass mittelst der Pikrinsäureverbindung die Trennung von den übrigen Begleitern einfacher verwirklicht werden konnte. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Stoermer untersuchte ich die höher siedenden Anteile der leichten Theeröle des Steinkohlentheers, welche ihm in liebenswürdigster Weise durch Herrn Dr. Spilker von der Theerdestillation in Erkner zur Verfügung gestellt worden waren, auf Homologe des Cumarons.

Die Aufgabe ist, was schon Krämer und Spilker bemerkten, nicht ganz so einfach, wie sie sich bei dem Cumaron durch Auffindung eines Reagenzes, das mit demselben eine schwerlösliche Verbindung eingeht, gestaltet hat. Da die höheren Homologen des Cumarons nicht mehr so leicht eine feste additionelle Pikrinsäureverbindung eingehen, wie besonders beim 4 Äthylcumaron festgestellt worden ist, so konnte dies Verfahren, sie direkt aus dem Theer, nach Krämer und Spilker, zu isolieren, nicht eingeschlagen werden.

Schon Fittig und Ebert[1] erwähnen vom Cumaron, das es mit concentrierten Mineralsäuren verharze, und Krämer und Spilker[2], die das Cumaron zuerst genauer untersuchten, wiesen nach, dass das erwähnte Harz ein polymeres des Cumarons sei. Wie das Cumaron selbst, so werden auch dessen Homologe durch concentrierte Schwefelsäure polymerisiert. Diese Polymeren haben nun sämtlich nach den Untersuchungen von Stoermer und v. Finckh die wichtige Eigenschaft, bei ihrer trockenen Destillation die mono-

[1]) Ann. 226, 354.
[2]) Ber. 23, 81.

mere Verbindung zurückzuliefern, in wechselnder Ausbeute. Daneben bildet sich stets, wie die einzelnen Versuche lehrten, eine mehr oder weniger grosse Menge des zu Grunde liegenden Phenols, sodass hier der seltene Fall eintritt, dass sich freie Kohle bildet.

Derartige Spaltungen sind in der Litteratur wenig bekannt. Soviel ich erfahren konnte nur bei der Piperonylsäure[1] die beim hohen Erhitzen mit Salzsäure unter Druck so zerfällt:

$$CH_2\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!C_6H_3COOH \;=\; \begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\!>\!C_6H_3COOH + C$$

Da bei der trockenen Destillation der Polymeren ausser einer Wasserabspaltung noch die Entwicklung eines Gases bemerkbar war, so verlaufen wahrscheinlich neben der Hauptreaktion noch Nebenreaktionen. Auch wurden stets höher siedende Anteile beobachtet. Die Mengen des bei der trockenen Destillation aus den Polymeren erhaltenen monomeren Cumarons, sowie des entsprechenden Phenoles erwiesen sich als abhängig von der Grösse des Moleküles, und zwar steigt die Neigung zum Zerfall und Bildung von Phenol mit der Molekulargrösse. Die Menge des zurückgebildeten Cumarons schwankte zwischen 15—20% des verwendeten Polymeren. Die Temperatur des Zerfalles der Polymeren liegt meist höher als der Siedepunkt des monomeren Cumarons.

Diese Eigenschaften wurden als Weg zur Isolierung der methylierten Cumarone benutzt, bei denen diese Methode noch relativ einfach erscheint; die Schwierigkeiten der Abscheidung solcher Körper wachsen jeden-

[1] Ann. 159, 142.

falls mit dem Auftreten anders gearteter Körper, die gleichfalls gegen Schwefelsäure nicht indifferent sind, und mit Pikrinsäure Verbindungen geben.

Neben Inden vermuten schon Krämer und Spilker die Anwesenheit höherer Kohlenwasserstoffe, vielleicht der Homologen davon im Theer, die ebenfalls polymerisierbar seien. Bei der Darstellung des Indens aus dem Theer nach Krämer und Spilker[1] konnte für seine Gewinnung im wesentlichen dasselbe Verfahren wie bei der Cumarongewinnung beibehalten werden. Man löst in der bei 176—182° siedenden Fraktion des Theeröles soviel Pikrinsäure, als zur Bindung der vorher mit Brom titrirten Mengen ungesättigter Verbindungen nötig ist. Das beim Erkalten ausfallende rohe Pikrat wird im Dampfstrom destilliert, das Destillat in Toluollösung nochmals an Pikrinsäure gebunden, und das Pikrat im Dampfstrome behandelt. Bei dieser zweiten Behandlung wird das Inden als etwa 80%iges technisches Produkt gewonnen und geht als wasserhelles Öl über, das beim Aufbewahren leicht eine gelbgrüne Färbung annimmt, die indessen im Licht wieder verschwindet. Es siedet bei 180,5°.

Ich versuchte nun, wie später gezeigt werden wird, die Homologen des Indens womöglich gleichzeitig mit den Cumaronhomologen über die polymere Verbindung zu isolieren, sowie auch direkt aus dem Theer sie abzuscheiden. Letztere Methode glaube ich für nur schwer ausführbar halten zu dürfen. Wenn es mir nun auch nicht gelungen, letzteres Problem zu lösen, so glaube ich doch die Wege gefunden zu haben, auf denen sich vielleicht zu den Homologen des Indens gelangen liesse. Neben dem Inden findet sich nach den Beobachtungen von Moschner[2] und Spilker[3] die Hydroverbindung

[1]) B. 23, 3276.
[2]) Pr. Mitteilung.
[3]) B. 29, 552.

in nicht unbedeutender Menge im Theer. Letztere zeichnet sich durch grössere Beständigkeit aus als das Inden. Eine Mono- und Dicarbonsäure des Hydrindens ist schon vor längerer Zeit durch Baeyer[1] dargestellt worden. Wird Hydrindencarbonsaurer Baryt nach der Methode von Mai[2] mit Natriummethylat destilliert,[3] so entsteht nicht Hydrinden, sondern Inden; es bildet sich auch bei der trocknen Destillation des Baryumsalzes für sich oder mit Baryumformiat. Da nun die Homologen des Indens sehr wahrscheinlich auch als Hydroverbindungen im Theer vorhanden sein werden, so wäre wohl die Abscheidung der Homologen über die beständigen Hydroverbindungen zu verwirklichen.

Da das Inden sowie seine Homologen mit Schwefelsäure verharzen, die Hydroverbindung dagegen wohl charakterisierte Sulfonsäuren bildet, so ist es vielleicht möglich, von den Sulfonsäuren ausgehend, die Constitution der Homologen des Indens zu bestimmen.

Behufs Darstellung der neuen synthetischen Cumarone ging ich von den Acetalen aus, die nach dem von Stoermer angegebenen Verfahren gewonnen wurden. Für die Bezeichnung der einzelnen Cumarone war mir die Nomenclatur von Stoermer[4] massgebend.

---

[1]) B. 22 2133.
[2]) Ber. 26. 2252.
[3]) B. 30 1700.
[4]) Habilit. Schrift. Rost. 97.

Experimenteller Teil.

Isolierung der Theermethylcumarone.

Eine von Basen und Phenolen befreite und durch sorgfältiges wiederholtes Rectificieren gereinigte Theerölfraktion[1] wurde von mir wiederholt destilliert und nur die Fraktion 185—198 ° aufgefangen. 2,4 Kilo dieses Anteiles wurden in Portionen zu 50 gr mit conc. Schwefelsäure behandelt, um das vorhandene Cumaron etc. zu polymerisieren. 50 gr Theeröl wurden in das fünffache Gewicht Schwefelsäure, die durch eine Kältemischung gekühlt war, gebracht und während zehn Minuten der Wirkung unter fortwährendem Umschütteln ausgesetzt, alsdann in eine grössere Menge Wasser gegossen. Die rötliche Mischung wurde mit Äther ausgeschüttelt, in welchen sowohl die abgeschiedene rötliche Masse, als auch das suspendierte polymere Methyl-Cumaron überging. Das Ausziehen mit Äther wurde vorgenommen, weil eine Trennung der schleimig zähen Masse von der verdünnten Schwefelsäure ohne grössere Verluste nicht möglich war. Der Ätherauszug wurde durch Destillieren auf dem Wasserbade vom Äther getrennt und der Rückstand durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol, wodurch lösliche Körper, wie Kohlenwasserstoffe etc., entfernt werden sollten, in eine zerreibliche, bräunliche

[1]) Die verwandte Fraktion wurde mir in grösserer Menge von der Aktien-Gesellschaft für Theer- und Erdöl-Industrie in Erkner durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Spilker zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Masse verwandelt. Diese körnige Masse wurde sodann der Einwirkung überhitzten Wasserdampfes, welcher 4 Atmosphären Druck besass, ausgesetzt, um die immer noch anhaftenden Kohlenwasserstoffe vollständig zu entfernen. Die zurückgebliebene spröde Masse wurde nach dem Pulvern mit Wasser verrieben, auf leinenem Spitzbeutel gesammelt, durch Centrifugieren vom Wasser befreit und bei Sonnenwärme in Schichten getrocknet. Ein kleiner Anteil dieses Produktes, welches eine ziemlich weisse Farbe besass, wurde mit viel heissem Alkohol gekocht; das Lösliche wurde von dem Unlöslichen durch Dekantieren getrennt. Es schied sich aus dem abgekühlten Alkohol ebenfalls eine weisse Masse aus, die wahrscheinlich die in Alkohol lösliche Modifikation des polymeren Methylcumarons darstellt. Die alkoholunlösliche Form wurde nach dem Trocknen der Analyse unterworfen:

0,2015 angewandte Substanz lief. 0,6225 CO_2 und 0,1291 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 81,81	C = 84,25
H = 6,06	H = 7,11

Es scheint, dass sich vorhandenes Inden oder Methyl-Inden mit polymerisiert und die besondere Erhöhung des Kohlenstoffes der Analyse bewirkt.

Da es möglich sein konnte, dass die Löslichkeit des polymeren Indens und Cumarons in Alkohol eine verschiedene wäre und sich eine Trennung der polymeren Verbindungen durch Alkohol bewirken liesse, so wurde zu diesem Zwecke das Polymere, welches sich in Alkohol löste, und sich nach längerem Stehen ausschied, ebenfalls der Analyse unterzogen:

0,1215 gr lief. 0,379 CO_2 und 0,080 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 81,81	C = 85,07
H = 6,06	H = 7,31

Es war somit festgestellt, dass eine Trennung der Polymeren auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol nicht möglich war. Die trockne polymere Masse (1500 gr) wurde in einem eisernen Kessel bei Holzkohlenfeuer der trocknen Destillation unterworfen. Beim Steigen der Temperatur blähte sich das Harz erst auf und wurde dann zäh flüssig. Nach dem Schmelzen des Körpers gingen Öltröpfchen, untermischt mit reichlichen Mengen Wasser, über, zuletzt bei stärkerem Erhitzen nur dunkel gefärbtes und unangenehm brenzlich riechendes Öl. In der Eisenretorte wurde bis 240 ° die trockne Destillation durchgeführt; bei dieser Temperatur ging nichts mehr über. Durch einen Vorversuch hatte ich festgestellt, dass das über 200 ° siedende nach wiederholtem Destillieren grösstenteils bis 200 ° überging. Aus dem Destillat wurde das Wasser cr. 300 g abgehebert, und zurück blieben 510 g Öl. Dieses wurde mit 33 1/3 %iger Natronlauge versetzt und zwar im Überschuss. Die Zunahme der Natronlauge betrug 120 g. Das noch unreine Gemisch von Cumaron etc. wurde solange mit Natronlauge gewaschen, bis keine Abnahme mehr stattfand. Dem Cumarongemisch wurde nochmals 100 g. Natronlauge zugesetzt, um die Kresole vollständig zu binden, und dies Gemisch mit gespannten Wasserdämpfen behandelt, wodurch die Kresole von dem Cumarongemisch getrennt wurden. Das Gewicht des übergegangenen Destillates betrug 390 gr; es wurde durch Hebern vom Wasser befreit, mit Chlorcalcium getrocknet und filtriert. Das Gewicht des übergegangenen Öles betrug nach dieser Behandlung 367 gr. Der Rückstand in der Eisenretorte war Kohle und betrug cr. 600 gr. Das Rohkresol wurde in saurer Lösung mit Wasserdampf destilliert und mit $CaCl_2$ getrocknet. Das Gewicht des Rohkresols betrug 70 gr.

Ich unterzog nun das völlig wasser- und phenolfreie erste Liquidum (367 gr) der wiederholten fraktio-

nierten Destillation. Es wurde versucht, mit dem Dephlegmator von Le Bel-Henninger, den ich der hohen Temperatur wegen noch mit einem Astbestmantel umgab, das Destillat durch häufiges Fraktionieren zu trennen.

I. Fraction umfasst die bis 185 ° übergehenden Anteile; sie war wasserhell. Nach dem Destillieren wurde sie, da hierin hauptsächlich ein hydriertes Inden vermutet wurde, mit Schwefelsäure verharzt und der Destillation mit Wasserdämpfen ausgesetzt. Die Hydroverbindung eines Indens ging über und destillierte von 176—185 °. Der Analyse unterworfen, zeigte sie keine guten Resultate. Sie wurde zur völligen Befreiung von Cumaron nochmals solange mit Schwefelsäure gewaschen, bis sie keine Rotfärbung mehr zeigte, und dann nochmals mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat ging nach wiederholtem Fraktionieren bei 176—180 ° der Hauptmenge nach über. Ein kleiner Anteil von 180—185. Die bei der Analyse der Hauptmenge gefundenen Zahlen liessen die Annahme einer Beimischung eines Methylhydrindens zu.

Fraktion 176—180 °.

Ber.:	Methylhydrinden	Hydrinden
	C = 90,90	91,53
	H = 9,09	8,47

Analyse I:

0,2315 gr lieferten 0,7635 CO_2 und 0,1945 H_2O.

Gefunden I: 89,94
9,33

Anal. II nach wiederholtem Reinigen der Fraktion:

0,194 gr lieferten 0,652 CO_2 und 0,156 H_2O.

An. II: Gef. C = 91,65
H = 8,93

Das höher siedende ist wahrscheinlich ein Gemisch von Hydrinden und Methylcumaron.

28 gr dieser Fraktion lieferten 15 gr Polymeres und 10 gr Hydroverbindung. Sie besteht aus Methylcumaron und Hydrinden.

II. Fraction 185—188 °.

91 gr Fraktion lieferten 62 gr Polymeres und 23 Hydroverbindung.

Die Fraktion ist als Zwischenfraktion zu betrachten. Sie ist ein Gemenge von Methylcumaron mit geringen Mengen Hydrinden und eventuell Methylhydrinden. Aus diesem Destillat wurde später versucht, noch Methylcumaron mittels des Dephlegmators zu gewinnen, doch zeigte es immer noch eine Beimengung der niedriger siedenden Verbindung.

Die III. Fraktion 190—195 war nach wiederholtem Destillieren analysenrein, ebenso die IV. Fraktion 197—199 °.

III. Fraktion I 0,2115 gr lief. 0,636 CO_2 u. 0,112 H_2O
II 0,3055 gr lief. 0,916 CO_2 u. 0,1732 H_2O
IV. Fraktion III 0,182 gr lief. 0,545 CO_2 u. 0,101 H_2O

		I	II	III
Ber.: C =	81,81	82,02	81,76	81,66
H =	6,06	5,93	6,30	6,16

376 gr Rohdestillat lieferten direkt reines Methylcumaron 28 gr, ausserdem 87 gr einer Hydroverbindung und 200 Polymeres, und letzteres beim Destillieren wieder 18 gr Methylcumaron vom Siedepunkt 190—97, von dessen Reinheit ich mich wieder durch Analyse überzeugte. Dabei bildete sich 67 gr Hochsiedendes. Die V. Fraktion, der Rückstand der einzelnen Fraktionen, war sehr gering; er war dunkel gefärbt und enthält wahrscheinlich noch höher molekulare Körper. Beim Polymerisieren ergab sich 25 gr Polymeres und 8,4 Hydroverbindung.

Das Methylcumaron, sowohl das direkt aus dem polymeren erhaltene, als auch das auf dem Wege der

zweimaligen Polymerisation vom Hydrinden befreite Methylcumaron stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die bei 190—97 siedet. Das spec. Gewicht eines Anteiles von 190—91 ° ist 1,0290 (21,8 °) und der Brechungsindex 1,5365 bei 21,8 ° C; mit concentrierter Schwefelsäure in kleiner Menge erhitzt, färbt es sich dunkelrot. Es löst sich leicht in Alkohol und Äther und ist unlöslich in Wasser. Es entfärbt Bromwasser in der Kälte und polymerisiert sich durch kalte Schwefelsäure, indem es harzig erstarrt. Bei längerem Aufbewahren dunkelt es nach und färbt sich bräunlich. Unter Zuhülfenahme der als Brechungsexponent und spec. Gewicht gefundenen Zahlen wurde für den Körper die Molekularrefraktion berechnet nach der Formel von Brühl:

$$m = \frac{(n^2 - 1)\ P}{(n^2 + 2)\ d}$$

worin bedeuten: n = Brechungsexponent, P = Mol. Gewicht, d = spez. Gewicht.

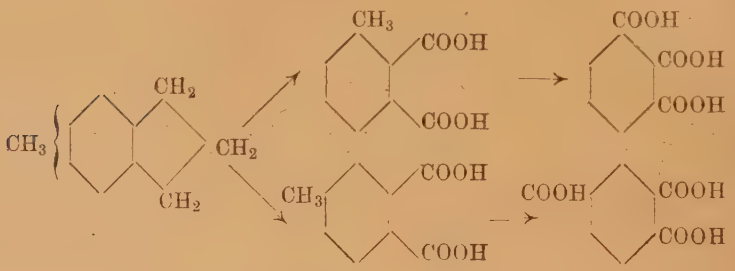
Dabei wurde der Wert 40.033 gefunden. Durch Addition der Atomrefraktion und bei Annahme von 4 doppelten Bindungen in der Formel $C_9 H_9 O$ ergiebt sich die Molekularrefraktion zu 39.108.

Die Untersuchung, sowie auch die späteren physikalischen Beobachtungen wurden in dem physikalischen Institut zu Rostock mittelst Abbes Refractometers unter der liebenswürdigen Anleitung des Herrn Prof. Dr. Matthiessen ausgeführt. Ich fühle mich veranlasst, auch an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung dem Herrn Prof. Dr. Matthiessen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Nachweisversuch eines beigemengten Methylhydrindens.

Die sichere Beweisführung sowie eventuelle Constitutionsbestimmung eines vielleicht beigemengten

Methylhydrindens in der Fraktion 176—185 ° waren am besten durch Oxydation zu erbringen. Durch Oxydation der beiden möglichen Methylindenhydroverbindungen konnte man der Theorie nach zu zwei Methyl-o-phtalsäuren bezw. zu den entsprechenden Tricarbonsäuren gelangen. Nachstehende Formeln sollen zur Erläuterung dienen:



32,5 Hydroverbindung vom Siedep. 176—180 ° wurden mit 125 gr conc. HNO_3 und 375 gr Wasser am Rückflusskühler 1½ Tage lang gekocht. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Flüssigkeit möglichst weit eingedampft, wobei im Rückstande eine gummiartige, harzige Masse blieb. Der Rückstand ergab mit Resorcin und Chlorzink eine prachtvolle Fluoresceïn-Reaktion. Ein Teil des Rückstandes wurde sublimiert. Falls Hemimellithsäure sich gebildet hatte, so würde beim Erhitzen Benzoësäure und Phtalsäureanhydrid[1] sich gebildet haben. Benzoësäure war nicht nachzuweisen. Die Bildung von Hemimellithsäure scheint somit ausgeschlossen. Das entstandene Anhydrid sublimierte in schönen weissen Nadeln, die bei 128° schmolzen, was mit dem Schmelzpunkt von Phtalsäureanhydrid übereinstimmte. Um Benzoësäure nachzuweisen, wurde das evtl. benzoësäurehaltige Anhydrid durch Kochen mit Alkalien in das betreffende Salz der Säure übergeführt, und in

[1]) B. 25 2108.

der Kälte die Säure ausgefällt, mit Äther extrahiert und letzterer verdunstet. Da Phtalsäure in Chloroform unlöslich, Benzoësäure aber löslich ist, so wurde versucht, die Benzoësäure mit Chloroform zu extrahieren. Beim Verjagen blieb nichts zurück. Es war somit die Bildung der Hemimellithsäure wohl ausgeschlossen. Theoretisch denkbar war nun noch die Bildung der a-Trimellithsäure. Zu dieser Säure dachte ich im Falle ihres Vorhandenseins durch fraktionierte Krystallisation aus der entstandenen nicht sublimierten Säure gelangen zu können. Beim Eindampfen der Säure auf dem Wasserbade erhielt ich einmal eine geringe Menge einer Ausscheidung, die bei 110 ° schmolz, also im Schmelzpunkt mit dem o-Methylphtalsäureanhydrid zusammenfällt. Da die Quantität zur Analyse nicht reichte, so habe ich, allerdings vergeblich, darnach gestrebt, diese Verbindung in etwas grösserer Menge zu erhalten. Ein Teil der concentrierten Lösung wurde mit Salzsäure versetzt, wobei die evtl. vorhandene Hemimellithsäure ausgefallen wäre (Unterschied von der Phtalsäure). Die Säure wurde mit heissem Alkohol, worin die Phtalsäure und ihre Homologen am besten löslich sind, extrahiert. Nach dem Kochen mit Tierkohle zuerst in alkalischer, dann in alkalisch-wässriger Lösung, wurde filtriert, die Säure ausgefällt, mit Äther extrahiert, aus Wasser umkrystallisiert und der Schmelzpunkt bestimmt. Dieser lag bei 185 °. Durch fraktionierte Krystallisation liess sich die Trimellithsäure, die übrigens viel höher, bei 216 °, schmilzt, nicht nachweisen. Möglicherweise sind aber die Unreinigkeiten so schwer zu entfernen, dass der Smp. 216 ° nicht erreicht werden kann. Als dritter Beweis für die An- oder Abwesenheit der homologen Indene sollte das Amid der leicht zugänglichen Sulfonsäure dienen. Die Hydroverbindung wurde auf dem Wasserbade mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure unter fortwährendem Schütteln bis zur

Lösung erwärmt, alsdann das Natriumsalz dargestellt. Dieses wurde mit der berechneten Menge PCl_5 zusammengerieben und das erhaltene $POCl_3$ durch Wasser zerstört. Beim Eintragen des Sulfochlorides in Ammoniak schied sich das Amid[1] ab, das den Schmelzp. 135 zeigte, also auf β Hydrindensulfonamid stimmte. Es waren somit in dieser Fraktion die Homologen des Indens nicht vorhanden, sondern das Inden haftete dem ursprünglichen Ausgangsmaterial, trotzdem es eine höhere Fraktion war, hartnäckig an.

Methyl-Cumaron Pikrat.

Von dem erhaltenen Cumaron wurde das Pikrat dargestellt, um seinen Schmelzpunkt mit dem aus synthetischen Methylcumaronen erhaltenen Pikraten vergleichen zu können. Durch die Übereinstimmung der Schmelzpunkte dieser mit dem aus Theer isolierten Körper sollte die Identität zunächst festgestellt werden. Molekulare Mengen des Methylcumarons und der Pikrinsäure wurden bei möglichst gelinder Wärme zusammengeschmolzen, die rasch krystallinisch erstarrende Schmelze in heissem absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser bis zur eben beginnenden Trübung versetzt. Das Pikrat krystallisierte bald in feinen, gelben Nadeln aus, welche nach dem Abfiltrieren der Mutterlauge schnell auf Thonplatten getrocknet wurden. Längere Zeit mit der Luft in Berührung und in dünner Schicht zersetzt sich die Verbindung leicht und zerfällt glatt in Methylcumaron und Pikrinsäure. Der Schmelzpunkt war verschieden, bei verschiedenen Darstellungen 102,

[1] B. 26 1539.

103, 109, 81 °, was auf die Anwesenheit mehrerer Methylcumarone hindeutet.

Analyse:

0,2408 gr lieferten 24,1 feuchten N bei 21 ° und 763 mm Barom.

0,128 gr lieferten 12,6 N bei 18,5 ° und 769 mm B.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{15} H_{13} N_3 O_8$	I	II
N = 11,63	N = 11,44	11,49

Phenole des Theer-Methyl-Cumarons.

Neben dem Methylcumaron bildete sich bei der trocknen Destillation des Polymeren in grösserer Menge ein Phenol. Da weder die Färbung mit Eisenchlorid (blau violett) noch die Bromeinwirkungen und Acetylverbindung zur genauen Charakterisierung dienen konnte, so wurde versucht, es als Benzoylverbindung näher zu charakterisieren. Letzterer Prozess verläuft nach Schotten-Baumann so:

$$C_6 H_5 OH + Na HO + C_6 H_5 CO Cl = C_6 H_5 COO C_6 H_5 + H_2 O + Na Cl$$

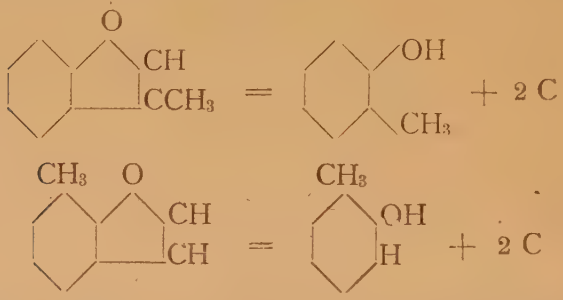
$$C_6 H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix} + Na HO + C_6 H_5 CO Cl = C_6 H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ COO C_6 H_5 \end{matrix} + H_2 O + Na Cl.$$

Die Siede- resp. Schmelzpunkte der ev. in Frage kommenden Phenolbenzoylverbindungen seien hier angeführt.

[1]) Der o-Kresolbenzoylester ist flüssig, Sdp. 307
„ m- „ „ fest, Smp. 54, Sdp. 300
„ p- „ „ fest, Smp. 71,5, Tafeln
„ Phenolbenzoylester, Smp. 68—69, Prismen.

[1]) Kekule B 7 1007.

Da selbst nach längerem Stehen keine krystallinische Verbindung erhalten werden konnte, so konnte wohl o-Kresol angenommen werden, da sowohl seine Isomeren wie Phenol feste Produkte eingehen; o-Kresol als Spaltungsprodukt konnte nun sowohl das 2- wie 6 methylierte Cumaron geben.



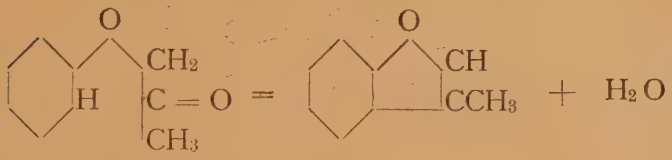
Da der Smp. 81 ° des Pikrates mit dem im Furankern in Stellung 2 substituierten Cumaron übereinstimme, so lag die Vermutung nahe, dass es auch wohl dieses Homologe des Cumarons sein könnte; ich entschloss mich daher, dessen Spaltungsprodukt näher zu untersuchen.

2 Methylcumaron.

Zur Darstellung des 2 Methylcumarons und gleichzeitig seines Polymeren, das sich bei der Condensation bildet, ging ich vom Phenacetol aus, das ich nach den Angaben von Stoermer[1] darstellte. Grössere Mengen des Phenoxylacetons wurden in kleinen Portionen mit etwa der gleichen Menge concentrierter, abgekühlter Schwefelsäure behandelt, indem ich das Phenacetol allmählich unter fortwährender Kühlung hinzufügte, nach kurzer Einwirkungsdauer mit Wasser verdünnte

[1]) B 28, 1253.

und den Inhalt des Kolbens der Destillation mit Wasserdämpfen unterwarf. Es ging ein Öl über, das schwerer als Wasser war und einen an gewöhnliches Cumaron erinnernden Geruch hatte. Nach dem Ausäthern und Verdunsten des Äthers, das aus einem Kolben in kleinen Portionen geschah, zeigte sich ein Öl als Rückstand, das bei 193—194° siedete. Der Gang der Reaktion wird durch die Gleichungen veranschaulicht.



Das im Kolben zurückgebliebene Polymere schmolz in heissem Wasser und wurde beim Erkalten hart und spröde, indem es gelb-braune Klumpen bildete, die nach dem Trocknen in Äther leicht löslich waren. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Einengen und Erkalten braune Flocken ab, die, getrocknet, ein hell gefärbtes Pulver bildeten. Die grössere Beständigkeit des 2 Methylcumarons gegenüber den im Benzolkern substituierten Cumaronen zeigte sich bei der trocknen Destillation des Polymeren, wobei in verhältnissmässig guter Ausbeute das monomere Methylcumaron zurückerhalten wurde. Zur genauen Feststellung des Phenols wurde das fertige 2 Methylcumaron mit Schwefelsäure polymerisiert und dies Polymere sowohl wie das bei der Condensation erhaltene der trocknen Destillation unterworfen.

a. 26 gr durch Condensation erhaltenes Polymeres wurden destilliert; es ging neben Wasser ziemlich viel hellgefärbtes Öl über. Das Rohdestillat wurde mit starker Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther geschüttelt. Der Ätherauszug hinterliess beim Verdunsten ein Öl, dessen Menge 7,8 betrug, das Bromwasser

entfärbte, und sich durch seinen charakteristischen Geruch als 2 Methylcumaron erwies. Die alkalisch gemachte Lösung wurde angesäuert und dann mit Äther ausgezogen, wobei nach dem Verdunsten des Äthers ca. 3 gr eines durch seinen Geruch, sowie durch die Violettfärbung von Eisenchloridlösung kenntlichen Phenols hinterblieben.

b. Das 2 Methylcumaron, sowohl das mit Wasserdampf bei der Condensation übergetriebene, wie auch das durch trockne Destillation erhaltene, wurde in der Kälte mit Schwefelsäure längere Zeit behandelt. Das rotgefärbte Gemisch wurde dann in Wasser eingetragen, wobei sich das gebildete Polymere in Gestalt brauner Klumpen abschied, die jedoch anfangs klebrig waren. Nach längerem Behandeln mit Wasserdämpfen und Alkohol hinterblieb es in Gestalt von braunen Massen, deren Smp. bei ca. 200° lag. Es wurde sodann ebenfalls trocken destilliert, um festzustellen, ob dies Polymere dasselbe Phenol liefert, wie das vorhingenannte von der Condensation herrührende. Aus 10 gr polymerem 2 Methylcumaron resultierten ca. 3 gr. Cumaron und ca. 1,5 Phenol. Zur genauen Feststellung des nach Methode a und b erhaltenen Phenols, oder seines Homologen wurde zunächst die Benzoylverbindung nach Schotten-Baumann dargestellt bei den beiden Phenolen. Die anfangs sich als Öl abscheidende Masse erstarrte bald zu farblosen Krystallen, welche aus wenig Alkohol umkrystallisiert wurden. Der Benzoylester bei Phenol a wie bei b schmolz bei 68 bis 69°. Es hatte sich Phenol gebildet und kein o-Kresol: es hatte also keine Kohlenstoffwanderung stattgefunden, die ja allerdings nicht unmöglich, aber doch auffallend gewesen wäre. Da nun die aus dem polymeren Theercumaron erkaltenen Phenole, Kresole waren, wie sich herausstellte, so ist mit diesem Befund die Abwesenheit von 2-Methylcumaron im Theer festgestellt.

Phenylcarbaminsäureester obigen Phenols.

Reines Phenylcyanat wurde mit der molekularen Menge des Phenols versetzt, und mehrere Stunden auf dem Wasserbade bei 100° digeriert. Der stechende Geruch nach Cyansäureester verschwindet bald mehr und mehr, ein Zeichen, dass die Umsetzung beendet ist,

$C_6H_5OH + CONC_6H_5 = C_6H_5OCONHC_6H_5$.

Der erhaltene Körper wurde zuerst aus Benzol dann aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der bei beiden Phenolen erhaltenen Urethane lag bei 126°, während er bei 125° liegen soll.

0,1445 gr. lieferten 0,3890 CO_2 und 0,069 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{11}NO_2$	
C = 73,23	C = 73,42
H = 5,16	H = 5,31

Phenylcarbaminsäureester. (S. a. Seite 46 u. ff.)

Aus den Phenolen des Theermethylcumarons.

Zur genauen Charakterisierung des bei der trockenen Destilation des polymeren Theermethylcumarons erhaltenen Kresols wurde auch dieses in eine krystallinische Verbindung mit Phenylcyanat übergeführt. In ätherischer Lösung über geglühtem K_2CO_3 getroknetes Kresol vom Siedepunkt 190—192 wurde in gelinde erwärmtes Phenylcyanat[1] eingetragen; es tritt sehr bald Vereinigung beider Verbindungen ein. Die nach dem Erkalten erstarrende Masse, wurde mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, zur Entfernung des überschüssigen Phenols mit Natronlauge gewaschen und schliesslich der so erhaltene Phenylcarbaminsäuretolylester aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Die bei der fraktionierten Krystallisation erhaltene Mutterlauge wurde wiederholt abgedampft und aus Weingeist umkrystallisiert, um ein

1) Leuckhardt J. pr. [2] 41,319.

ev. vorhandenen Isomeres zu entfernen, und auf seinen Schmelzpunkt geprüft. Das erhaltene Urethan bildete der Hauptsache nach feine, seidenglänzende Nadeln vom Smp. 143.[1] Der Anteil der Mutterlauge schmolz bei 133°, während die Schmelzpunkte der Urethane folgende sind

$CO\langle^{NH\,C_6H_5}_{O\,C_6H_5}$ = 125°

o $CO\langle^{NH\,C_6H_5}_{O\,C_6H_4\,CH_3}$ = 145°

m „ „ = 125—26°

p „ „ = 114°

Die Hauptmenge des Urethanes bestand sonach aus Phenylcarbaminsäure-o-tolylester, während die Schmelzpunktserniedrigung durch geringere beigemengte Mengen von Phenylcarbaminsäure-m-tolylester veranlasst zu werden scheint.

In Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien ist der Ester unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol.

0,110 Subst. lieferten 0,299 CO_2 und 0,0578 H_2O

0,1271 „ „ 6,9 N bei 13° und 758 nn B.

Berechnet: für $C_{14}H_{13}NO_2$	Gefunden:
C = 74,01	C = 74,13
H = 5,73	H = 5,83
N = 6,16	N = 6,40

Analyse der bei der trockenen Destillation des polymeren Methylcumarons sich bildenden Gase.

Die trockene Destillation ist von einer geringen Entwicklung von Gasen begleitet, die bei cr. 40° bis 230° fortdauert, die entwickelte Menge schien anfangs ziemlich beträchtlich. Die anfängliche Vermutung, dass es Acetylen oder dessen Homologe sein könnten hat sich nicht durch die folgenden Reaktionen bestätigt.

---

[1]) B. 18, 875

Von den gesättigten Gasen konnte es wohl nicht fern liegen, auf Methan zu prüfen, dessen Bildung bei derartigen pyrogenen Zersetzungen nichts neues sein konnte. Ich versuchte den Nachweis analog dem Verfahren von Franke in seinen Untersuchungen über Schlagwetter[1] zu führen, welches den Vorteil bietet, Methan in jedem beliebigen Gasquantum zu bestimmen. Das Sumpfgas wurde mit dem genügenden Überschuss Sauerstoff gemischt und verbrannt. Zwei Rohren nach Bunte waren durch einen luftleeren Schlauch in Verbindung gesetzt. Zwei Destillierkolben, die beide auf Zimmertemperatur gebracht waren, dienten zur Destillation. Beabsichtigt war ein grösseres Quantum Gas aufzufangen und durch die Influenzmaschine von Wirmshurst zur Explosion zu bringen. Angewandt wurden

1,9924 Subst. t 14,2 C lieferten 1,9 Gas
6,960 „ t 14,6 C „ 6,9 „

Die Destillation wurde bis 300° gesteigert, nach Behandlung mit den üblichen Reagentien blieb von dem gesuchten Gas nichts übrig. Herr Dr. Spilker, der früher die Verbrennung mit einer grossen Quantität Gas ausgeführt hatte, hatte die Freundlichkeit, mir den Nachweis des Methans mitzuteilen. Ich begnügte mich daher, die Abwesenheit ungesättigter Verbindungen nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurde ein grösseres Quantum der Substanz destilliert, und die entweichenden Dämpfe erst durch ammoniakalische Cu Cl Lösung und dann in Bromwasser geleitet. Es bildete sich weder eine Ausscheidung in ersterem, noch eine Gewichtszunahme in letzterem, was auf die Abwesenheit vermuteter Gase deutete.

Methylcumarondibromid.

In stark abgekühltes, in Chloroform gelöstes Methylcumaron trägt man berechnete Mengen Brom, das

[1]) J. pr. Chemie 37, 95.

ebenfalls verdünnt ist, langsam ein unter stetem Umschütteln, sowie Vermeiden einer Temperatursteigerung über —5°. Das Öl färbt sich Anfangs intensiv rot, später rotbraun und scheidet anfangs unter mässiger Entwicklung von BrH einen gelblich flockigen Niederschlag aus, der alsbald wieder verschwindet. Nach kurzer Ruhe wurde das Chloroform im Vacuum abgedunstet. Das Methylcumarondibromid stellt einen unbeständigen Körper dar, der stetig Bromwasserstoff verliert. Auf diese Weise erhielt ich ein bald schwarz aussehendes Öl, das auch nach längerem Stehen nicht fest wurde. Da auch nach einer anderen Art der Bromierung, nämlich in ätherischer Lösung im Kohlensäurestrom keine Krystalle zu erhalten waren, so wurde auf die weiteren Versuche, die Verbindung fest zu erhalten, verzichtet, ebenso wurde der Siedepunkt wegen der Zersetzlichkeit nicht bestimmt.

Monobrommethylcumaron.

Zu seiner Darstellung erwärmt man das Dibromid längere Zeit, etwa 2 Stunden mit 2 Molekülen alkoholischen Kalis auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und leitet in das mit Wasser verdünnte Reaktionsgemisch Wasserdampf. Es gehen hellgefärbte ölige Tropfen über, die nicht erstarren. Nach dem Ausäthern und Verjagen des letzteren erhält man ein helles Öl, das grösstenteils bei 230° unter Zersetzung überging. Es hatte teilweise eine Bromwasserstoffabspaltung stattgefunden; hierauf deutete das Ergebnis einer Halogenbestimmung (10% Differenz.) Im Vacuum destilliert erhielt ich als Hauptmenge zwei ziemlich in ihren Siedepunkten auf einanderliegende Fraktionen. Die erste ging bei 62—70° und 9 mm Druck über; sie roch stark nach Cumaron und gab schwache Halogen-

reaktion. Die zweite die bei 135—140° und 9 mm Druck überging, zeigte starken Halogengehalt. Ich unterwarf den zweiten Hauptteil der Analyse.

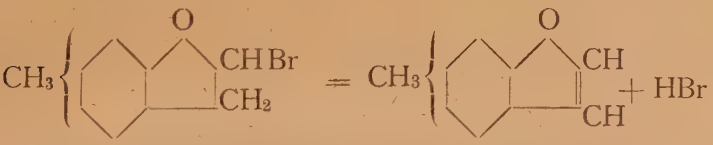
Berechnet:	Gefunden:
für $C_9 H_7 Br O$ C = 51,18	C = 51,19
H = 3,31	H = 3,49
Br = 37,91	Br = 37,82

0,179 Subst. lieferten 0,336 CO_2 und 0,0563 H_2O.
0,2155 „ „ 0,1916 Ag Br.

Ausserdem wurden noch Halogenbestimmungen von den niedrigeren Fraktionen gemacht wie

115°/122° } 9 mm Dr. 0,400 gr lieferten 0,2895 Ag Br = 30,75 Br
0,2520 gr „ 0,2150 Ag Br = 36,27 Br

In der ersten Fraktion vermutete ich Methyl-Cumaron, das sich vielleicht durch Umsetzung aus Monobromhydromethylcumaron mit alkoholischem Kali gebildet haben könnte.



Die Halogenbestimmung ergab 0,70 % Br. 0,2395 Sub. lieferten 0,004 Ag Br. Aus dem Vacuumverlauf versuchte ich sodann reines Methylcumaron zu isolieren, und die geringe Menge Halogen durch nochmalige Behandlung mit Kalilauge und Destillation unter normalem Druck zu entfernen. Bei einer Temperatur von 190° war alles übergegangen. Die Analyse stimmte weder auf das Monobromid noch auf das Methylcumaron.

0,133 gr. lieferten 0,304 CO_2 und 0,0335 H_2O
Gefunden C = 62,33
H = 2,79

Die Flüssigkeit zeigte noch immer geringe Chlorreaktion. Ich untersuchte sodann zur Sicherstellung,

ob sich bei der trocknen Destillation Hydromethyl-Cumaron bilde, auch noch das Methylcumaron aus dem Theer, und zwar die etwas über 190° gelegenen Anteile, auf den Wasserstoff ganz besonders Rücksicht nehmend.

Berechnet für M. Cumaron	u. Methylhydrocumaron
$C_9 H_8 O$ C = 81,81	$C_9 H_{10} O$ C = 80,59
H = 6,06	H = 7,46
Gefunden C — 82,02	
H = 6,20	

Denn 0,1490 lieferten 0,4481 CO_2 und 0,083 $H_2 O$.

Es ist somit die Bildung des Hydromethylcumarons aus dem polymeren Methylcumaron nicht nachweisbar Auch wurden die von Alexander[1] angegebenen Reaktionen für Hydrocumaron mit der neuen Verbindung angestellt. Mit concentrierter Schwefelsäure verharzt der Körper, ein Verhalten, das gegen das Vorhandensein einer Hydroverbindung spricht, die sich nicht polymerisieren soll. Mit etwas Eisenchlorid und conc. Schwefelsäure versetzt gab es eine violette Färbung, die der Hydroverbindung des Cumarons nach Alexander eigen sein soll, und die das Cumaron nicht zeigt. In diesem Punkte kann ich Alexander nicht beistimmen, denn sowohl das Cumaron wie seine Hydroverbindung geben diese Reaktion.[2]

Wie ich später mit grossen Mengen beweisen werde, bildet sich keine Hydroverbindung beim trocknen Destillieren des Polymeren. Der Verlauf lässt sich nicht anders erklären, als dass bei Anwendung eines Überschusses an Methylcumaron sich letzteres bei der Reaktion zurückbildet und durch Spuren von Mono-

[1]) B. 25, 2411.

[2]) Auch bei dem Monobrommethylcumaron wurde die Molekularrefraktion mit Hülfe des Brechungsexponenten und des spec. Gewichtes bestimmt und zu 46,27 gefunden. Berechnet war dieselbe zu 46,87. Index 1,6095 spec. Gewicht 1,580 beides bei 18° C.

bromid verunreinigt wird. Oder er könnte am Ende auf Inden zurückzuführen sein, dass sich aus Monobromhydrinden bilden kann.

Methylcumarondichlorid.

In eine Mischung von Methylcumaron in möglichst trocknem Äther wurde die berechnete Menge Chlor bei möglichst niedriger Temperatur und wasserfreier Atmosphäre eingeleitet. Die Mischung färbte sich erst carmoisinrot dann rot, zuletzt gelblich. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb das Dichlorid als gelbes Öl, das bei 150—152° und 19 mm Druck im Vakuum Zersetzung erleidet. Mit Wasserdämpfen ist das Dichlorid flüchtig, jedoch spaltet sich dabei Salzsäure ab. Der Geruch und Consistenz erinnerten an Terpentin.

Methylcumaronmonochlorid.

Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge spaltet sich ähnlich wie bei der Bromverbindung unter geringer Verharzung ein Molekül Salzsäure ab. Beim Übertreiben mit Wasserdampf scheidet sich das Monochlormethylcumaron als Öl ab, das selbst nach längerem Stehen nicht erstarrt. Es wurde versucht, die Chlorverbindung, weil sie meist beständiger ist, unter normalem Druck zu destillieren, doch fand schon bei 215° Salzsäureabspaltung statt, was wohl auch damit zusammenhängt, dass das Dichlorid noch nicht völlig umgewandelt war. Eine Halogenbestimmung zeigte 6,3% Unterschied. Die Flüssigkeit wurde hierauf im Vacuum bei 13 mm Druck fraktioniert.

I. Fraktion 60—70° cr. 1% Halogen enthaltend,

II. „ 112° 18,10% Cl enthaltend 0,1435 gr. lieferten 0,2599 Ag Cl,

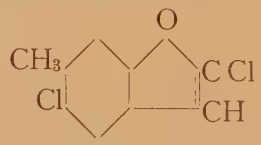
III. Fraktion 124—30° 21,55 Cl enthaltend stimmte auf das Monochlorid.

0,3225 gr lieferten 0,2810 Ag Cl

0,171 gr lieferten 0,406 CO_2 und 0,0625 H_2O.

Berechnet: für $C_9 H_7 Cl O$	Gefunden:
C = 64,86	C = 64,75
H = 4,20	H = 4,06
Cl = 21,32	Cl = 21,55

Ausserdem wurden noch höhere Fraktionen 134 bis 140° auf ihren Chlorgehalt geprüft. Gefunden 34,64 Cl, sie enthielt also ein Dichlorid, für welches sich theoretisch 34,97 Cl berechnet, und das vielleicht eine solche Verbindung sein könnte:



Ein Dichloradditionsprodukt dürfte viel höher sieden, als das obige Substitutionsprodukt.

Die Flüssigkeit stösst heftig beim Sieden. Es wurde zur Vermeidung des Stossens die Operation im Ölbade vorgenommen. Spec. Gew. 1,2338 bei 17° Brechungsindex, 1,5623 bei 17° C Molekularrefraktion berechnet 44,919, gefunden wurde 43,85.

Hydrocumaron.

Veranlassung zum Auftreten von niedrig siedenden Fraktionen bei der Darstellung der Halogenderivate

konnte die Bildung von Hydrocumaron bei der trocknen Destillation der Polymeren sein, das dann weiter durch das Halogen in Chlorhydrocumaron, durch das alkoholische Kali in Cumaron zurückgeführt worden wäre. Diesbezügliche Versuche wurden mit reinem Cumaron angestellt. 100 gr. Cumaron wurden portionsweise durch gekühlte Schwefelsäure polymerisiert und das getrocknete Polymere vorsichtig unter gewöhnlichem Druck destilliert. Das dunkelgefärbte brenzlich riechende Öl, das neben etwas Wasser in der Vorlage sich sammelte, während im Kolben eine reichliche Menge kohliger Rückstände blieb, wurde mit starker Kalilauge geschüttelt und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand im Dampfstrom destilliert, wobei eine beträchtliche Menge helles Öl überging, das, aus der Vorlage ausgeäthert, sich als reines Cumaron erwies. Beim Destillieren zeigte sich der Siedepunkt lang konstant bei 170 bis 171°, bei welcher Temperatur auch die grösste Menge Flüssigkeit überging. Ausserdem erhielt ich eine Fraktion, deren Siedepunkt nicht konstant, jedoch grösstenteils unter 188° lag. Über 190° trat merkliche Zersetzung ein. Diese zweite Fraktion wurde, um in ihr das durch Schwefelsäure nicht polymerisierbare Hydrocumaron nachzuweisen und sie von etwa begleitendem Cumaron zu befreien, ¼ Stunde der Einwirkung der Schwefelsäure unter Kühlung ausgesetzt und mit Wasserdämpfen behandelt. In dem übergehenden Destillat war kaum eine Trübung, vielweniger Tropfen einer Hydroverbindung nach dem Ausäthern des Destillates zu erkennen. Dieselbe Reaktion führte ich mit cr. 10 gr. Theer-Methylcumaron aus, und dieser Versuch führte zu demselben Resultate. Ausserdem unterwarf ich das aus dem synthetischen polymeren 5-Methylcumaron erhaltene höhere bei 198° siedende Destillat, welches die Alexander'sche Reaktion ganz

besonders beim Verdünnen mit Wasser zeigte, der Analyse auf Hydromethylcumaron. Die erhaltenen Zahlen stimmten absolut nicht zur Theorie, denn:

0,3015 lieferten 0,862 CO_2 und 0,1845 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,59	C = 77,97
H = 7,46	H = 6,79

Nach diesen Versuchen musste man den Gedanken aufgeben, dass ähnlich wie beim Inden, bei der trocknen Destillation des polymeren Cumarons sich eine Hydroverbindung bilde.

Hochsiedende Fraktion.

Bei der trocknen Destillation des polymeren Methylcumarons erhielt ich einen über 200° ohne Zersetzung siedenden Anteil. Denselben destillierte ich wiederholt, wobei bei 350° eine ziemlich konstant siedende Partie überging. Durch Kälte wurde versucht, etwa einen festen Anteil abzuscheiden, doch waren die Bemühungen vergebens. Zu vermuten waren wohl Condensationsprodukte aus Cumaron und Kohlenwasserstoffen. Vielleicht konnten es auch höhermolekulare Verbindungen von inden- oder cumaronartiger Constitution sein, die offenbar noch in grosser Zahl in den Produkten pyrogener Zersetzung verbreitet sein werden, und auf welche Krämer und Spilker in ihrer Abhandlung über das Cyclopentadiën hingewiesen haben. Die Analyse erfüllte die Vermutung nicht, denn 0,147 lieferten 0,440 CO_2 und 0,116 H_2O.

Gefunden: C = 81,63
H = 8,76

Uber die Constitution der im Theer sich findenden Methylcumarone.

Es galt nun die Stellung des resp. der Methylgruppen im Methylcumaron genau festzustellen. Dass sich aus dem Cumaron Abbauprodukte erhalten lassen, hat Richter[1] gezeigt, aus deren Auftreten sich vielleicht ein Schluss auf die Constitution ziehen liesse. Durch Einwirkung von alkoholischen Kali auf Monobromcumaron entsteht nämlich o-Oxyphenylessigsäure, eine Säure, die schon von A. v. Bayer und Fritsch[2] auf anderem Wege erhalten worden ist. Mein Vorhaben war nun vom Chlormethylcumaron ausgehend, die entsprechende o-Oxytolylessigsäure darzustellen, und diese durch Oxydation in alkalischer Lösung mit Permanganat entweder partiell zur bereits bekannten Homosalicylsäure oder vollständig zur entsprechenden Oxyphtalsäure zu oxydieren. Als Vorversuch diente mir die o-Oxyphenylessigsäure. 100 Cumaron wurden ins Dichlorid nach dem Verfahren von Krämer und Spilker in das Monochlorid übergeführt. Die Ausbeute davon betrug 60% des angewandten Cumarons. Die o-Oxyphenylessigsäure wurde sodann in das Acetylderivat übergeführt, indem die Säure mit der Hälfte ihres Gewichtes Essigsäureanhydrid und wenig essigsaurem Natron am Rückflusskühler ca. 3 Stunden gekocht wurde. Die alkoholische Lösung des Reaktionsproduktes wurde in Wasser gegossen und aus 90% Alkohol umkrystallisiert. Durch nochmalige Krystallisation aus Eisessig sodann rein erhalten. Aus der Acetoxyphenylessigsäure sollte durch Oxydation die Acetsalicylsäure und aus dieser die Acetylgruppe zur Überführung in Salicylsäure abgespalten werden.

[1]) Diss. Rostock, 1898.
[2]) B. 17 974.

Die nach diesem einen von mir angestellten Versuche erhaltene Oxysäure erwies sich aber als halogenhaltig, so dass wohl die Chlorierung des Cumarons zu heftig vor sich gegangen war.

Die chlorierte o Oxyphenylessigsäure hatte den Smp. 133°.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_8 H_7 Cl O_3$	
Cl = 19,03 %	Cl = 19,11

0,102 S. lieferten nach Carius 0,079 Ag Cl. Die chlorierte Acetoxyphenylessigsäure hatte den Smp. 124°.

Ber.: für $C_{10} H_9 Cl O_4$	Gefunden:
Cl = 15,54	15,85.

Chlor-o-Oxytolylessigsäure.

Zu diesem Zwecke erhitzte ich Monochlormethylcumaron, sowie die höher siedenden Chloride (aus Bedürfnis an Material) mit einem grossen Überschuss von alkoholischer Kalilauge im eingeschlossenen Rohr 18 Stunden lang anfangs auf 180—190° später auf 185°. Es schied sich eine beträchtliche Menge Chlorkali ab. Beim öffnen des Rohres war wenig Druck vorhanden, und beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser färbt sich dieselbe ganz milchig und am Boden scheidet sich ein braunes Öl ab, dessen eigentümlich starker Geruch gleich beim Öffnen des Rohres wahrgenommen werden konnte. Durch Ausschütteln mit Äther wurde das Öl von der erhaltenen wässerigen Flüssigkeit getrennt. Es siedete unzersetzt. Da es aber eine starke Chlorreaktion zeigte, wurde es von neuem mit Natriummethylat im Rohr behandelt. Die ausgeätherten alkalischen Rückstände wurden angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des letzteren hinterblieb ein dunkles Öl, das nach langem Stehen im

Vacuum erstarrte, und sich in Sodalösung unter Aufbrausen und Abscheidung von Harz auflöste. Durch wiederholtes Überführen ins Natriumsalz, Ausäthern zwecks Befreiung von Kresol, das sich beim Erhitzen im Rohr auf ca. 210° nebenbei bildet, ausfällen mit H Cl und Wiederextrahieren mit Äther, erhält man nach dem Verdunsten und Trocknen und Pressen auf Thonplatten eine schmutzig gelbe Substanz, die aus kleinen Nadeln zusammengesetzt und in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Nach dem Auskochen mit Tierkohle zunächst in wässriger, dann in verdünnt alkoholischer Lösung, schieden sich beim Eindampfen weisse Krystalle ab, die bei 134—35° schmolzen. Durch Auflösen in viel Wasser, scheiden sich immer Spuren von Öl ab; durch Abgiessen von demselben und Eindampfen der wässerigen Lösung wurde das Öl möglichst entfernt. Der Schmelzpunkt wird sehr wahrscheinlich durch anhaftende Spuren dieser Verbindung erniedrigt. Dieses braune Öl bildet sich im Autoklaven in grösserer Menge wie im Rohr. Auch diese Säure enthielt Chlor.

Analyse: Berechnet: für $C_9 H_9 Cl O_3$	Gefunden:
C = 53,86	C = 53,65
H = 4,48	H = 4,70
Cl = 17,70	Cl = 17,35

0,2138 gr. lieferten 0,150 Ag Cl.

0,170 gr. „ 0,334 CO_2 und 0,072 H_2O.

Da von den chlorierten Homologen der Salicylsäure nur wenig und von den chlorierten Oxyphtalsäuren bis jetzt nichts bekannt ist, so konnte mit den halogenhaltigen Derivaten nicht weiter gearbeitet werden. Zu einem Versuch, sie mit Natriumamalgam zu dehalogenieren, war die Quantität zu gering. Zur Darstellung der halogenfreien Säure ging ich nun vom Bromid aus, um die Reaktion besser in der Hand zu

haben. Eine grössere Menge Methylcumaron wurde bei sehr niedriger Temperatur mit etwas weniger als der berechneten Menge Brom bromiert. Aus dem Dibromid wurde in bekannter Weise das Monobromid vom gewünschten Siedepunkt erhalten. Dies sowie auch die nahe siedenden bromhaltigen Fraktionen wurden mit einem Überschuss von Kali im Autoklaven 18 Stunden lang auf 200° erhitzt. Da vielleicht die Einwirkung im Rohr eine bessere ist, so wurde ein Teil im Rohr erwärmt, in der Weise, dass jedesmal das zurückgebildete Monobromid wieder erhitzt wurde. Nach sehr langer mühevoller Arbeit und tagelangem Erhitzen auf 200° und immer erneuter Einsperrung hinter blieb eine schmierige Masse. Die vereinigten Auszüge wurden mit Na_2CO_3 behandelt, in alkalischer Lösung mit Äether das Phenol und Harz entfernt, und dem mit Essigsäure angesäuertem Filtrat mit Äther die Säure entzogen. Die Masse reagierte mit $FeCl_3$, dem charakteristischen Reagenz dieser Säure. Nach langem Stehen im Exsiccator, waren kleine Kryställchen zu bemerken, doch war die Menge weder zur Analyse noch viel weniger zur Oxydation ausreichend. Nachdem ich so nach dieser Richtung hin ohne Anwendung grosser Mengen Materiales nicht operieren konnte, so stellte ich mir nochmals aus dem Phenol, erhalten aus dem polymeren Methylcumaron, die Urethane dar, um einen Schluss auf die Quantität der vorhandenen Kresole machen zu können, und um klar zu stellen, ob die Resultate im Grossen dieselben sind, wie im Kleinen.

Kresole aus Theermethylcumaron.

Die Kresole wurden, da ich eine grössere Menge (83,0) zur Verfügung hatte, wiederholt mit dem

Linnemannschen Aufsatz fraktioniert. Die Fraktionen waren folgende:

I. Fraktion 190—191° kleiner Anteil

II. „ 192—200° ziemliche Quantität.

Der Siedepunkt des o-Kresols wurde durch die isomeren Kresole in die Höhe gedrückt.

III. Fraktion 200—205°, speciell 202° die gleiche Quantität wie Fraktion 2.

IV. Anteil über 205° kleinste Portion dunkelgefärbter Rückstand.

Von jeder Fraktion mit Ausnahme der 4. wurden je 5 gr. in das Phenylcyanatderivat übergeführt, durch längeres Erwärmen der Mischungen auf 100° im geschlossenen Rohr. Die Fraktionen wurden sämtlich fest. Nach Auflösen in wasserfreiem Benzol und nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden die Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen bestimmt:

I. Fraktion. Der Schmelzpunkt war kein konstanter. Die Substanz schmolz zwischen 135° und 142°, bei welcher Temperatur der grösste Anteil sich verflüssigte: Gemisch von m- und o-Kresolphenylcarbaminsäureester, mit einem Vorwalten von letzterer Verbindung. Die Schmelzpunkte der einzelnen Kresolphenylcarbaminsäureester mögen hier zur Übersicht angeführt werden:

o-Kresolphenylcarbaminsäureester Smp. 145°

m- „ „ „ „ Smp. 125—26

p- „ „ „ „ Smp. 114.

II. Fraktion. Das Urethan wurde dreimal aus Alkohol umkrystallisiert ohne Wasserzusatz. Es schmolz bei 132—34°. Es ist also eine Mischung von m und o Phenylcarbaminsäuretolylester, und zwar die m Verbindung vielleicht in grösserer Menge.

III. Fraktion. Das Urethan erreichte den Smp. 135°. Vorher schmolz auch eine Partie, wahrscheinlich p Verbindung und zwar bei 114—15°. Nach wiederholtem

fraktioniertem Krystallisieren erhielt ich drei verschiedene Anteile.

1. Anteil Smp. 127—135° m + o Verbindung
2. „ Smp. 115—126° m + p „
3. „ Smp. 118—124° p + m „

Aus der dritten Kresolfraktion versuchte ich noch die Benzoylverbindung des p Kresols die leicht krystallisieren soll, darzustellen, doch wurde dieselbe nicht fest.

Das Urethan vom Smp. 118—24° unterzog ich sodann einer Analyse:

Ber.		Gef.	
C =	74,01	C =	73,89
H =	5,73	H =	5,91
N =	6,16	N =	6,50

0,2160 gr lieferten 0,585 CO_2 und 0,1141 H_2O
0,218 gr lieferten 11,5 cc N bei 24° und 763 B.

Ich versuchte jetzt einen annähernd quantitativen Nachweis der Kresole zu führen. Die Substitutionsprodukte der Phenole mit dem Substituenten im Benzolkern sind im allgemeinen zu einer derartigen Bestimmung wenig geeignet. Ebenso ist das Ergebnis einer Kalischmelze speciell bei den Kresolen abhängig von der betreffenden Verbindung und wegen der oft bei höherer Temperatur eintretenden Umlagerungen im vorliegenden Falle nicht zu empfehlen. So ist z. B. das m. Kresol resistenter bei der Kalischmelze als die Isomeren. Die Schmelzpunkte der korrespondierenden Kresoxylessigsäuren liegen zwar weit auseinander, doch ist die Löslichkeit bei den Isomeren wahrscheinlich keine verschiedene. Die Äther der Phenole können aber durch Permanganat in verdünnter Lösung zur Alkyloxysäuren oxydiert werden, aus denen sich durch Erhitzen mit Mineralsäuren die freien Oxysäuren gewinnen lassen.

$$C_6H_4<\begin{matrix}O\,CH_3\\CH_3\end{matrix} + O_3 = C_6H_4<\begin{matrix}O\,CH_3\\COOH\end{matrix} + H_2O$$

Um die Eigenschaften der Äthersäuren kennen zu lernen, wurden diese für sich rein dargestellt.

o-Methylsalicylsäure vom Smp. 98,5 war nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Auch lagert sie sich mit H Cl im Rohr bei einer Temperatur von 120 bis 130° nicht in p-Oxybenzoesäure um, sondern giebt die gewünschte o-Oxybenzoesäure.

Bei der m-Aethoxybenzoesäure, die mir gerade zur Verfügung stand, stellte ich ebenfalls die Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen fest. Da die Überführung in m-Oxybenzoesäure durch H Cl im Rohr in den Litteraturangaben noch nicht erwähnt ist, so stellte ich den Versuch an, und erhielt nach dem Reinigen der erhaltenen Säure die m-Oxybenzoesäure vom richtigen Smp. 200°. An der Hand dieser Versuche stellte ich mir zunächst den Methyläter des Theerkresols dar. 25 gr. Kresol vom Siedepunkt 190—205° wurden mit 8 gr Natron, das in 20 gr Wasser gelöst war, gemischt, und nach Hinzufügung von 32 gr Methylschwefelsaurem Kali 3—4 Stunden lang auf 180° erhitzt. Die Methylverbindungen werden nach Zusatz von Natronlauge, zum Zurückhalten etwa unveränderten Phenols mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther extrahiert und nach dem Verdunsten des letzteren wiederholt destilliert. Die Ausbeute betrug 28 gr, war also fast theoretisch. Er siedete bei 171—78°. Behufs Oxydation wurden 16 gr des Äthers in einer grösseren Menge Wasser, das mit etwas Natron alkalisch gemacht war, suspendiert. Zu der mittelst der Turbine fortwährend gerührten Mischung wurde allmählich die berechnete Menge (41,3) Kaliumpermanganatlösung in 1652 Wasser (1 : 40) zugesetzt. Die Mischung wurde nach längerem Rühren in ein Wasserbad von 60—70° gestellt, und mit der Turbine

weiter gerührt, bis nach längerem Digerieren (etwa 3 Stunden) bei dieser Temperatur die rote Farbe nicht mehr verschwand. Ich fügte darauf solange Alkohol hinzu, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, filtrierte nach dem Erkalten und Absetzenlassen vom Braunstein ab, wusch diesen mit heissem Wasser nach und säuerte das Filtrat mit concentrierter Salzsäure an. Darauf dampfte ich die Lösung ein, und filtrierte die Säuren ab, wusch sie mit kaltem Wasser nach und krystallisierte sie nach dem Reinigen mit Tierkohle aus Wasser. Ausbeute ca. 50% der Theorie. Die erhaltene Säure hatte keinen constanten Smp., meist schmolz sie bei 106°. Das Gewicht der reinen Äthersäure betrug 9,6 gr. Diese wurde nun mit der doppelten Menge H Cl auf 120—130° sechs bis acht Stunden im Rohr erhitzt.[1] Beim Öffnen der Röhre entwich ein grünlich brennendes Gas, als Zeichen, dass die Reaktion eingetreten war. Die etwas gelb gefärbten Krystalle wurden durch Kochen mit Tierkohle gereinigt. Ich erhielt 8,5 gr eines Gemisches nicht constant schmelzender Oxysäuren. Diese Menge wurde der Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen unterworfen. Aus dem Destillat erhielt ich durch Ausäthern und Verdampfen des Äthers ca. 5 gr o-Oxybenzoësäure vom Smp. 156° direkt rein frei von Isomeren. Der Rückstand wurde durch Abdampfen aus der wässrigen Lösung isoliert; er enthält noch o-Verbindung, wie sich durch $Fe Cl_3$ nachweisen liess. Mit Chloroform wurden die Spuren der o-Verbindung entfernt. Das Gewicht des Gemisches der m- und p-Verbindung betrug 3 gr. Ich versuchte sodann die Trennung der beiden Säuren. Auf der Eigenschaft der m-Oxybenzoesäure teilweise unzersetzt zu destillieren, konnte sich keine Trennung gründen, da diese Säure sich dabei

[1]) Ann. 139, 148.

vollständig zersetzt. Mit Hülfe der Nitro- oder Bromderivate war keine Trennung zu bewerkstelligen wegen der auftretenden Nebenprodukte. Die Löslichkeit der organischen Salze gestattet ebenfalls keine Isolierung der beiden Säuren und ihre Destillation giebt zahlreiche Zersetzungsprodukte. Durch wiederholtes fraktioniertes Krystallisieren aus Wasser von 0^0, in welchem die m-Säure löslicher ist als die p-Säure, gelang es mir schliesslich, zwei verschiedene Anteile zu bekommen, und zwar der eine vom Smp. 202 (m Verbindung mit einer geringen Beimengung von p) ca. 2 gr.

Berechnet für $C_7 H_6 O_3$ Gefunden:
C = 60,86 C = 60,58
H = 4,34 H = 4,52

0,132 lieferten 0,293 CO_2 und 0,053 H_2O.

Der zweite Anteil vom Smp. 210^0 hauptsächlich aus p-Säure bestehend, ca. 1 gr.

Gefunden: C = 60,70
H = 4,21

0,241 lieferten 0,536 CO_2 und 0,091 H_2O.

Die p-Oxybenzoesäure unterscheidet sich von der Salicylsäure wesentlich dadurch, dass sie mit $Fe Cl_3$ nicht die für diese charakteristische violette Färbung erzeugt; sie giebt damit vielmehr einen gelben amorphen Niederschlag, der sich im Überschuss des Füllungsmittels wieder löst.

Aus den erhaltenen Resultaten ergiebt sich, dass die o-Verbindung resp. o-Kresol entschieden in grösster Menge, die m-Verbindung in weit geringerer und die p-Verbindung in kleinster Menge in dem durch trockne Destillation aus dem polymeren Methylcumaron erhaltenen Rohkresol enthalten ist. Schliesst man nun von den Kresolen auf die entsprechenden Methylcumarone, so ist 6 Methylcumaron in grösster, 5 und 4-Methylcumaron in kleinerer Quantität im Theer ent-

halten. Vergleicht man weiter die Theerkresoltabelle, so sollte man die m-Verbindung in grösster Menge erwarten, da doch diese im Theer vorwalten soll; worin liegt hier der Grund? Man muss in Betracht ziehen, dass ich nicht von den Kresolen direkt ausgegangen bin, sondern von den als Zersetzungsprodukt erhaltenen Kresolen. Wie v. Finckh[1] und Schmidt[2] bewiesen, verläuft die Condensation des o-Methylcumarons aus dem o-Kresoxylacetal mit den üblichen Condensationsmitteln besser als bei den Isomeren. Es ist daher die Vermutung nicht abzuweisen, dass die Condensation des o-Kresols vielleicht mit Acetylen bei dem pyrogenen Theerprozess in ähnlicher Weise günstiger verläuft als mit m- und p- Kresol. Ob übrigens 3-Methylcumaron sich im Theer findet, ist nicht anzugeben, da dessen Polymeres bei der Zersetzung ebenso m-Kresol liefert, wie 5-Methylcumaron.

Isolierung des Theerdimethylcumarons.

500 gr. einer Theerölfraktion vom Siedepunkt 215—225°, von Phenolen, Basen und Naphtalin möglichst gereinigt, die ich ebenfalls der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Spilker verdanke, wurden in Portionen zu 50 gr. mit eisgekühlter Schwefelsäure polymerisiert. Es trat gelbrote Färbung ein, die bald in dunkelrot überging. Das Reaktionsprodukt wurde in eine grössere Menge Wasser gegossen. Hierbei ging die rote Farbe durch weiss in grün über. Die Mischung wurde ausgeäthert, der Äther auf dem Wasserbade verdampft und die zurückbleibende Masse unter Zusatz von Alkohol zur Extraktdicke eingedampft. Das erhaltene Extrakt wurde zur Befreiung von den anhaftenden Kohlenwasserstoffen mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Die flüchtigen Kohlenwasserstoffe, sowie die

[1]) Diss. Rost. 1899.
[2]) „ „ 1898.

pyridinartigen Körper gingen über, während das polymere Dimethylcumaron, sowie vielleicht andere polymerisierbare Körper zurückblieben. Es resultierten 166 gr. einer dunkelbraunen bis grauen spröden Masse. Dieselbe wurde in Portionen der trocknen Destillation unterworfen. Die Zersetzung war viel energischer als beim Monoderivat. Das Rohdestillat wurde mit Alkali versetzt bis zur alkalischen Reaktion und mit Äther extrahiert, das erhaltene rohe Dimethylcumaron, nach dem Trocknen über $CaCl_2$, destilliert. Es roch stark nach Schwefelwasserstoff. Zur Entfernung dieses Geruches wurde es mit Alkali versetzt und mit Wasserdämpfen behandelt. Das Dimethylcumaron ging als hellgelbes Öl über, das Gewicht des unreinen Dimethylcumarons betrug 43 gr. Zur Befreiung von etwa mitentstandener Hydroverbindung des Homologen des Indens wurde das Gemisch nochmals polymerisiert, und mit Wasserdämpfen die Hydroverbindung abgeblasen. Das polymere Dimethylcumaron blieb zurück; es wurde trocken destilliert, und derselben Operation wie vorhin angegeben, unterworfen. Die Menge des erhaltenen Dimethylcumarons betrug 10% des polymeren. Wie die synthetisch dargestellte, so zeigte es auch besondere Farbreaktion. Ein Tropfen des Cumarons mit H_2SO_4 gemischt giebt eine methylviolette Färbung. Mit wenig Wasser trat eine Mischfarbe ein; viel Wasser entfärbte es vollständig. Der Siedepunkt war kein konstanter. Es siedete bei 220—222°. Spec. Gewicht 1,0403 bei 16° und 1,5516 Index 16° Berechnete Molecularrefraction für $C_{10}H_{10}OF_4 = 43{,}68$. Gefunden 44,81.

Analyse:

0,2520 gr. lieferten 0,759 CO_2 und 0,1563 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,19	C = 82,14
H = 6,85	H = 6,89

Die Darstellung des Ausgangsmateriales beim Mono- und Dimethylcumaron, konnte wegen der grossen Quantität Materiales, welches zur Verarbeitung umfangreiche Gefässe, wie auch den entsprechenden Platz forderte nicht im chemischen Institut zu Rostock vorgenommen werden, sondern musste in der chemischen Fabrik des Herrn Dr. Witte in Bramow ausgeführt werden. Für die mir freundlichst bei dieser Arbeit gewährte Unterstützung spreche ich auch hier dem Herrn Moschner, Direktor der Fabrik, meinen verbindlichsten Dank aus.

Pikrat des Dimethylcumarons.

Zur Darstellung dieses Additionsproduktes wurden molekulare Mengen von Pikrinsäure und dem Dimethylcumaron vorsichtig bei gelinder Wärme zusammengeschmolzen. Nachdem das Gemisch zu einer krystallinischen Masse erstarrt war, wurde es in heissem Alkohol gelöst und auf Zusatz von wenig Wasser krystallinisch abgeschieden. Das abfiltrierte Pikrat wurde noch einmal umkrystallisiert. Im reinen getrockneten Zustande stellte es schöne Nadeln dar, von aromatischem Geruch, die bei 72—73° schmolzen und sich in Alkohol und Äther leicht lösten.

0,235 gr. lieferten bei 16° und 760 B 23,5 ccm feuchten N.

Berechnet: $C_{16} H_{13} O_8 N_3$ Gefunden:

$N = 11,2$ 11,66 N.

Phenol des Theerdimethylcumarons.

Das bei der trocknen Destillation sich bildende Phenol wurde zur Reinigung mit Wasserdämpfen behandelt. Nach dem Ausäthern und Verdampfen hinter-

blieb ein Phenol, das bei 207—219° siedete. Die Acetyl- und Benzoylverbindung konnte auf keine Weise krystallinisch erhalten werden, da auch der für das a. m-Xylenol, das vermutet wurde, charakteristische Oxyazofarbstoff nicht fest zu erhalten war, so analysierte ich das Phenol und stellte dann das Urethan davon dar.

Berechnet:	Gefunden:
C = 78,68	C = 78,44
H = 8,20	H = 8,34

0,1670 lieferten 0,481 CO_2 und 0,1255 H_2O.

Das Xylenol wurde durch $FeCl_3$ gebläut in wässeriger Lösung; auf Zusatz von Alkohol trat Grünfärbung ein. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelgrün, auf Wasserzusatz geht sie in Blau über, Eigenschaften, die dem as. m Xylenol eigen sind.[1] Durch Zusammenschmelzen mit KHO entstehen aus den Xylenolen Oxytolylsäuren und Oxyphtalsäuren. Diese Methode ist nicht zu empfehlen im vorstehenden Falle, wegen der grösseren Anzahl der ev. entstehenden isomeren Säuren. Die Constitution des Dimethylcumarons durch Aufspaltung der Hologenderivate und weitere Oxydation zu den Homologen der Salicylsäure oder weitergehend zur Phtalsäurereihe zu bestimmen, musste schon gleich wegen der geringen Ausbeute aufgegeben werden.

Urethan des Theerxylenols.

Äquivalente Mengen des Xylenols und Phenylcyanat wurden im eingeschlossenen Rohr auf 100° erhitzt.[2] Das Reaktionsprodukt mehrmals aus Alkohol

---

[1]) B. 11, 31.
18, 3032.
20, 409.
Ann. 227, 150. B. 11, 702.

[2]) B. 32, 17.

und Benzol umkrystallisiert. Es war schwer in siedendem Ligroin und Petroläther löslich. Das Urethan schmolz nicht scharf. Es wurde daher wiederholt umkrystallisiert und von den erhaltenen beiden Fraktionen schmolz die eine, der grössere Teil bei 102°, der andere bei 88°. Der bei 102° schmelzende Anteil wurde analysiert.

Berechnet: $C_{15}H_{15}NO_2$.	Gefunden:
C = 74,69	C = 74,28
H = 6,22	H = 6,40
N = 5,81	N = 5,82

0,0815 lieferten 0,222 CO_2 und 0,047 H_2O.

0,148 „ 7,5 N bei 15° und 747 mm B.

Der Schmelzpunkt stimmt auf das a. m-Xylenolderivat Ich habe vergeblich nach dem as. o Xylenol und sym. m Xylenol gesucht, deren Phenylcarbaminsäureester höher schmelzen. Es ist jedoch anzunehmen, dass ausser dem 4—6 Dimethylcumaron noch isomere vorhanden sind, die wahrscheinlich in viel geringerer Menge auftreten, und dadurch sich im Kleinen der Auffindung entziehen.

Versuch die Hydroverbindung höherer homologer Indene zu isolieren.

Die aus dem polymeren Gemisch durch zweimalige Polymerisation und Wasserdampfdestillation übergetriebene Hydroverbindung wurde ausgeäthert und nach dem Verdunsten destilliert. Bei 225—35 ging sie über. Sie zeigte starke Fluorescenz: sie wurde längere Zeit mit Schwefelsäure behandelt zur Reinigung und nach Entfernen der Schwefelsäure nochmals destilliert und analysiert. Da die Resultate mehrerer Analysen nicht stimmten,

Berechnet:	Gefunden:
C = 90,41	C = 86,57
H = 9,59	H = 6,76

0,189 gr. lieferten 0,600 CO_2 und 0,115 H_2O so versuchte ich die Hydroverbindung direkt aus dem Theer zu isolieren, da nach den Beobachtungen von Moschner die Hydroverbindung des Indens in nicht geringer Menge im Theer enthalten ist.

Bei der Reinigung des aus Theer abgeschiedenen polymeren Dimethylcumarons geht mit Wasserdampf eine Verbindung über, die ich anfangs für Hydronaphthalin hielt bei genauerer Betrachtung zeigte sich jedoch ein höherer Siedepunkt. Das Destillat wurde in eine Kältemischung gestellt, das gelöste Naphtalin und event. das Dihydrür in der Kälte abgeschieden und abfiltriert. Das Filtrat wiederholt destilliert

I. Fraktion 220—226° grösster Anteil
II. „ 226— 30° mittlerer Anteil
III. „ 230— 35° kleinster Anteil.

Die Fraktionen wurden nach sorgfältigem Fraktionieren der Analyse unterzogen. Die Resultate waren leider negativ.

Berechnet für Dimethylhydrinden:

		I	II	III
$C_{11}H_{14}$	C = 90,41	74,00	82,04	89,06
	H = 9,59	7,47	7,59	6,61

I. Fraktion 0,351 gr lieferten 0,9525 CO_2 und 0,2260
II. „ 0,2145 „ 0,653 CO_2 u. 0,1465 H_2O
III. „ 0,346 „ 1,130 CO_2 und 0,206.

Dimethylcumarondichlorid.

In mit absolut wasserfreiem Äther gemischtes Dimethylcumaron, das durch zweimalige Polymerisation gereinigt und sehr gut gekühlt war, wurde die be-

rechnete Menge reinen Chlors eingeleitet. Der Äther wurde im Vakuum verdampft. Beim Versuch, den Siedepunkt zu ermitteln, zersetzte es sich im Vakuum. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb das Dichlorid als gelbes Öl von ätherartigem Geruch. Das Dichlorid wurde sodann in das beständigere

Monochlorid

übergeführt. Zu dem Zwecke wurde das Dichlorid 2 Stunden lang mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, und das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert. Es resultierte nach dem Ausäthern des Destillates mit Äther als gelbes Öl, das nach dem Trocknen in ätherischer Lösung nach dem Verdunsten des letzteren der Destillation im Vakuum unterworfen wurde. Das Monochlorid ist in der Fraktion 138—140° bei 12 mm Druck vorhanden. Sein Geruch ist Acetalähnlich. Berechnungsindex 1,575, Spec. Gewicht 1,241 bei 16° Molecularrefraktion. Gefunden 48,190, während sich 49,490 berechnete. Der Index wurde diesmal mit dem verbesserten Pulfrichschen Apparat bestimmt.

Ber. C = 66,48	Gef. C = 66,28
H = 4,98	H = 5,29
Cl = 19,66	Cl = 19,64

0,095 gr lieferten 0,230 CO_2 und 0,0453 H_2O
0,243 „ „ 0,193 Ag Cl.

Monobromid des Dimethylcumarons.

Es wurde dargestellt, wie bereits früher angegeben. Durch Eintragen von Br in überschüssiges, in wasserfreiem Äther gelöstes Dimethylcumaron, das sehr stark gekühlt wurde. Aus dem Dibromid wurde durch Abspaltung mit Kalihydrat das Monobromid dargestellt, welches im Vakuum fraktioniert wurde. Es wurden

verschiedene Fraktionen untersucht, von denen einige angeführt seien:

125° bei 10 mm Druck 30,10 Br enthaltend 0,2345 gr lieferten 0,166 Ag Br.

130° bei 10 mm Druck 31,41 Br enthaltend 0,2265 gr lieferten 0,1675 Ag Br.

135° bei 10 mm Druck 32,15 Br enthaltend 0,1060 gr lieferten 0,0799 Ag Br.

150=155° bei 25 mm Druck 35,04 Br enthaltend 0,1755 gr lieferten 0,1445 Ag Br.

Ber.:		Gefunden:	
C =	53,33	C =	53,10
H =	4,00	H =	4,20
Br =	35,55	Br =	35,04

Über die Einwirkung von Monochloracetal auf vic. o-Xylenol.

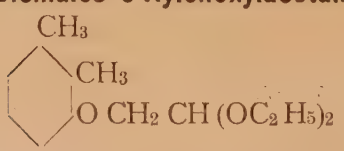
$CH_3 : CH_3 : OH = 1 : 2 : 3$

In der Reihe der synthetischen Dimethylcumarone fehlte noch dasjenige, welches sich vom 1, 2, 3, o-Xylenol ableiten liess und da dies Xylenol[1] auch im Steinkohlentheer vorkommen soll, so stellte ich mir das vicinale o-Xylenol in der chem. Fabrik von Fr. Witte (Rostock-Bramow) selber unter der liebenswürdigen Leitung von Herrn Moschner dar. Behufs Darstellung des letzteren ging ich von gereinigten o-Xylidin aus, das eine Mischung des 1, 2, 3, v. o-Xylidin und 1, 2, 4, a. o-Xylidin darstellt, zwecks Abscheidung der vicinalen Form stellte ich mir die Acetverbindungen dar, von denen die vic. o Verbindung in Benzol fast

[1]) B. 20, 410.
18, 2562.
18, 2673.

unlöslich ist und daher beim Auswaschen des Gemisches mit diesem Lösungsmittel auf einer Thonplatte fast rein und schneeweiss zurückblieb. Sie hatte den verlangten Schmelzpunkt 131°. Die Acetverbindung des as. o- Xylidins löste sich in Benzol mit rötlicher Farbe auf und schmolz bei 96. Ich verdanke diese Methode der Trennung der Liebenswürdigkeit des Direktor Moschner. Die Ausbeute betrug ca. 60% v. o- Acetverbindung und ca. 40% a. o- Acetverbindung. Die Acetverbindung des v. o-Xylidins wurde mit heisser HCl verseift, mit der Vorsicht, dass die Temperatur 100° nur wenig überschreitet, weil sonst bei höherer Temperatur das salzsaure Xylidin flüchtig ist, die Base wurde mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Wasserdämpfen das 1, 2, 3, Xylidin übergetrieben. Darauf wurde in bekannter Weise durch Diazotieren etc. das zugehörige Phenol gewonnen, das beim starken Abkühlen erstarrte und zum Teil aus dem Wasser in feinen fast farblosen Nadeln auskrystallisierte, und nach dem Trocknen zusammenhängende filzige Massen bildete. Zur Reinigung wurde das Xylenol erst mit Wasserdämpfen, dann für sich destilliert. So behandelt stellte es einen weissen Körper dar, der aus Wasser oder verdünntem Weingeist in sehr langen farblosen Nadeln crystallisierte, den Smp. 75 zeigte.

Vicinales o-Xylenoxylacetal.



24,4 g Vic. o Xylenol wurden mit 4,6 in überschüssigem absolutem Alcohol gelöstem Natrium und mit 30,6 Monochloracetal im Rohr 20 Stunden au

180° erhitzt. Der Inhalt der Röhren, der eine goldgelbe Farbe angenommen hatte, und reichliche Mengen von abgeschiedenem Kochsalz enthielt, wurde zunächst mit Wasser, darauf mit Alkali geschüttelt, und das sich abscheidende Öl nach dem Trocknen der fraktionierten Destillation unterworfen. Ich erhielt das Acetal in reinem Zustande als farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die constant bei 165° und 15 mm Druck siedete. Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6 H_3 (CH_3)_2 O Na + CH_2 Cl CH\begin{matrix} O\,C_2 H_5 \\ O\,C_2 H_5 \end{matrix} =$$

$$Na Cl + C_6 H_3 (CH_3)_2 O CH_2 CH\begin{matrix} O\,C_2 H_5 \\ O\,C_2 H_5 \end{matrix}$$

Spec. Gewicht 0,995 bei 20°; gegen Silber- und Fehlingsche Lösung zeigt sich das Acetal zuerst indifferent, wohl tritt aber unter Bildung von Aldehyd Reduktion nach anhaltendem Kochen ein.

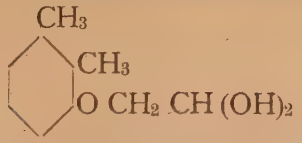
Die Ausbeute betrug 70 % der Theorie.

Analyse:

0,237 gr. Substanz lieferten 0,612 CO_2 und 0,202 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14} H_{22} O_3$	
C = 70,59	C = 70,45
H = 9,24	H = 9,51

Vicinales o-Xylenoxylacetaldehydhydrat.



Der Aldehyd wurde nach der allgemeinen Darstellungsweise[1] der Aldehyde erhalten. Ein Teil Acetal

[1]) M. f. Chemie 15, 739.

mit der zehnfachen Menge Wassers und dem 5. Teil verdünnter Schwefelsäure wurde 5 Stunden lang am Rükflusskühler über freier Flamme gekocht. Die Bildung des Aldehyds geht aus dem Acetal unter Abspaltung von Alkohol vor sich, das am Rückflusskühler behandelte Gemisch wurde nach dem Erkalten dem Dampfstrom ausgesetzt. Der gebildete Aldehyd war mit Wasserdämpfen flüchtig und zeigte sich in der Form von fadenförmigen Nadeln in der Vorlage. Die erste Vorlage, die grösstenteils unzersetztes Acetal enthielt, wurde gewechselt, das übergehende Produkt wurde in der Vorlage mit Eis stark gekühlt. Die entstehenden Nadeln wurden aus H_2O umkrystallisiert. Es krystallisierte mit einem Molekül H_2O und ist von intensivem Geruch. In den organischen Lösungsmitteln ist er leicht, schwer dagegen löslich in Wasser Smp. 75. Die Ausbeute betrug 75%. Die Bildung verläuft nach der Formel:

$$C_6H_3(CH_3)_2OCH_2CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2H_2O$$

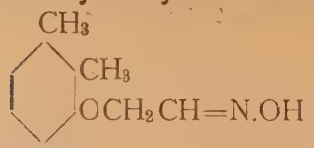
$$2\,HO\,C_2H_5 + C_6H_3(CH_3)_2O\,CH_2\,CH\,.\,(OH)_2$$

Analyse:

0,201 lieferten 0,484 CO_2 und 0,141 H_2O.

Ber. für $C_{10}H_{14}O_3$	Gefunden:
C = 65,93	C = 65,75
H = 7,69	H = 7,80

Vic. o.Xylenoxylacetaldoxim.



Von den Derivaten des Aldehydes wurde zuerst das Oxim dargestellt aus den berechneten Mengen salz-

saurem Hydroxylamin und vic. o-Xylenoxylacetaldehyd. Die wässerige Hydroxylaminlösung wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und filtriert. In die heisse filtrierte Flüssigkeit filtrierte ich die wässerige heisse Aldehydlösung; nach einiger Zeit schied sich das Oxim in langen weissen Nadeln ab, die sich leicht aus Wasser umkrystallisieren liessen. Das ausgewaschene und getrocknete Oxim besteht aus feinen nadelförmigen und geruchlosen Krystallen, die bei 106° schmelzen. Von Alkohol, Äther und Petroläther wird das Oxim leicht gelöst, etwas schwerer von Wasser.

Analyse:

0,185 lieferten bei 20° und 758 mm B 14,5 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10} H_{13} O_2 N$	
N = 7,82 %	N = 7,86 %

Vic. o-Xylenoxylacetaldehydphenylhydrazon.

Das Hydrazon wurde auf dem üblichen Wege dargestellt; Phenylhydrazin vereinigt sich mit dem Aldehyd unter Wasserabspaltung nach folgender Gleichung:

$$C_6 H_3 (CH_3)_2 O CH_2 CHO + H_2 N - NH C_6 H_5 =$$
$$C_6 H_3 (CH_3)_2 O CH_2 CH = N - NH C_6 H_5 + H_2O.$$

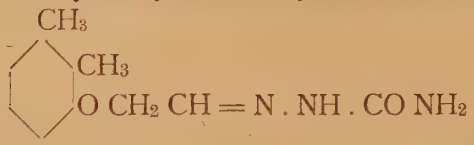
Das Hydrazon bildet breite, an der Luft sehr leicht zersetzliche gelbe Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 94° liegt. Dieselben sind leicht löslich in Äther, Alkohol, schwer in Wasser. Es ist wenig beständig und nimmt bald eine rotbraune Farbe an.

Analyse:

0,215 lieferten bei 22° und 761 mm B 21 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{16} H_{18} ON_2$	
N = 11,02	N = 11,13 %

Vic. o-Xylenoxylacetaldehydsemicarbazon.



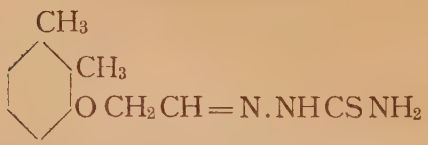
Salzsaures Semicarbazid und Natriumacetat, beides in wässriger Lösung wurden mit Aldehyd gekocht unter häufigem Schütteln. Beim Erkalten fielen nach kurzer Zeit blättrige Krystalle aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Der Körper ist geruchlos und leicht in Alkohol oder Äther löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 184°

Analyse:

0,0965 lieferten bei 21° und 753 mm B 16,4 cc N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11} H_{15} O_2 N_3$	
N = 19%	N = 19,16 N

Thiosemicarbazon.



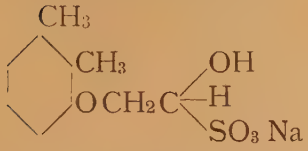
Dasselbe wurde analog dem Semicarbazon dargestellt. Der Körper schied sich alsbald in weissen Klümpchen ab. Die entstandene Verbindung liess sich aus heissem Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisieren. Getrocknet besteht das Thiosemicarbazon aus weissen geruchlosen Kryställchen, die bei 168° schmelzen.

Analyse:

0,264 Subst. gaben 0,258 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11} H_{15} ON_3 S$	
S = 13,5	S = 13,40

Bisulfitverbindung.



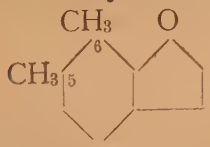
Dem allgemeinen Charakter der Aldehyde folgend, bildet der Xylenoxylacetaldehyd mit saurem schwefligsaurem Natrium leicht eine Doppelverbindung. Die wässerige Lösung des Bisulfites wurde mit der Aldehydlösung längere Zeit geschüttelt, wobei sich die Verbindung in weissen Blättchen abschied, dieselben lassen sich aus verdünntem Alkohol leicht umkrystallisieren und stellen dann schöne weisse Blättchen dar. Die wässerige Lösung ist leicht wieder spaltbar unter Rückbildung des Aldehydes; beim Erwärmen mit Säuren und Alkalien wird die Verbindung in ihre Komponenten gespalten. In Wasser löst sie sich leicht, dagegen schwerer in Alkohol.

Analyse:

0,295 gr lieferten 0,243 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{13}O_5SNa$	
$S = 11{,}94\%$	$S = 12{,}27$.

5—6 Dimethylcumaron.



Nach der bekannten Methode[1] von Stoermer und Gieseke[2] mittelst Chlorzink und Eisessig gelangte

[1]) Habilit.-Schr. Rost. 97.
[2]) Diss. Rost. 97.

ich zu dem zugehörigen Cumaron. Das gebildete Produkt destillierte in Form von weisslichen Öltröpfchen über. Das Destillat besass einen angenehmen, aromatischen Geruch. Das aus dem Destillat durch Ausäthern erhaltene Produkt wurde destlliert, wodurch eine Flüssigkeit erhalten wurde, die bei 218° siedete und sich als reines Cumaron erwies. Das 5—6 Dimethylcumaron bildet ein schwach gelb gefärbtes Öl von starkem Lichtbrechungsvermögen, welches durch Abkühlen nicht fest wurde. Mit conc. H_2SO_4 färbt sich das Cumaron violettrot, beim Erwärmen weinrot. Bromwasser wird sofort entfärbt, Äther, Alkohol, Benzol lösen es leicht; in Wasser ist es schwer löslich, sein spec. Gew. beträgt 1,038 bei 20° C und sein Brechungsindex 1,5478 bei 20°. Daraus ergiebt sich die Molekularrefraktion mit 43,36, während sich für $C_{10}H_{10}O$ < F_4 43.68 berechnet.

Analyse:

0,105 lieferten 0,316 CO_2 und 0,065 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,19	C = 82,20
H = 6,85	H = 6,88

Polymeres 5—6 Dimethylcumaron.

Bei der Condensation des Acetales wurde in grösserer Menge ein polymeres 5—6 Dimethylcumaron erhalten. Es stelt ein braunes bis gelbes Harz dar, das an der Luft bald hart und spröde wurde. In Äther löste es sich mit rotbrauner Farbe, hinterliess jedoch beim Abfiltrieren der ätherischen Lösung geringe Mengen eines bräunlichen Pulvers, das in kaltem Alkohol unlöslich war, sich beim Erwärmen mit grösseren Mengen Alkohol aber in diesem sich löste. Das ätherische Filtrat hinterliess beim Verdunsten eine syrupartige Schmiere, aus

welcher sich mit Alkohol eine bräunliche Masse, das polymere 5—6 Dimethylcumaron abscheiden liess. Dies ist leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Äther und Benzol und fast unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Die Analyse lieferte der Formel des einfachen Dimethylcumarons entsprechende Daten.

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,19	81,93
H = 6,85	7,01

0,212 gr lieferten 0,636 CO_2 und 0,133 H_2O.

Molekulargewichtsbestimmung.

Angewandtes Lösungsmittel Benzol 22,793 angewandte Substanz 0,3735. Beobachtete Depression 0,095°.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}3735 \cdot 50}{22 \cdot 793 \cdot 0{,}095} = 826$$

II. Angewandte Menge Benzol 24,211
Angewandte Substanz 0,4025 Depr. 0,12°

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}4025 \cdot 50}{24 \cdot 211 \cdot 0 \cdot 12} = 864$$

Berechnet war 6 . 146 = 876.

Einwirkung von Schwefelsäure auf v. o Xylenoxylacetal.

Das v. o-Xylenoxylacetal wurde in möglichst gekühlte, konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, wobei augenblickliche Condensation und Polymerisation eintrat. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurden die gebildeten Klumpen abfiltriert und in Bromoform aufgelöst, filtriert

und mit Alkohol das Polymere 5—6 Dimethylcumaron ausgefüllt. Nach dem Trocknen wurde es der Analyse unterzogen.

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,19	C = 82,15
H = 6,85	H = 6,90

0,140 lieferten 0,421 CO_2 und 0,0869 H_2O.

Pikrat des 5—6 Dimethylcumarons.

$C_6H_2(CH_3)_2OCH = CHC_6H_2(NO_2)_3OH$

Zur weiteren Charakterisierung des 5—6 Dimethylcumarons wurde noch ein Derivat desselben dargestellt und zwar das Pikrat, eine additionelle Verbindung des Cumarons mit Pikrinsäure. Die molecularen Mengen von Pikrinsäure und dem Cumaron wurden gemischt und sehr vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt. Sobald die Flüssigkeit erstarrt war, wurde die krystallinische Masse in Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und mit Wasser bis zur Trübung versetzt; nach einiger Zeit schied sich das Pikrat in gelben, nadelförmigen Krystallen ab. Das Pikrat stellt schöne, gelbe Nadeln dar, die bei 63° schmelzen und sich in Alkohol und Äther leicht lösen; es besitzt einen angenehmen Geruch und zerfällt leicht in seine Componenten.

Analyse.

0,248 gr lieferten bei 23° und 758 mm B 246 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{13}O_8N_3$	
N = 11,2 %	N = 11,15 %

Zu gewissen Reaktionen bedurfte ich des o-Äthylphenols und stellte bei dieser Gelegenheit das noch nicht bekannte 6 Äthylcumaron dar.

Einwirkung von o-Äthylphenol auf Monochloracetal.

o. Äthylphenoxylacetal.

$$C_6H_4\,(^{(6)}C_2H_5)\,^{(1)}O\,CH_2 - CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

Molekulare Mengen von o Äthylphenol vom richtigen Siedepunkt 206,5—207,5, Monochloracetal und Natrium, alle in alkoholischer Lösung, wurden im Schiessofen 24 Stunden auf 180 ° erhitzt. Nach dem Behandeln mit Kalilauge und Ausschütteln mit Äther ergab sich das Acetal als eine bei 275 ° siedende Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch. Es löst sich in Alkohol und Äther, mit Wasser ist es nicht mischbar. Ausbeute 50 %. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_2H_5\,C_6H_4\,O\,Na + Cl\,CH_2\,CH\,(OC_2H_5)_2 =$$

$$C_2H_5\,C_5H_4\,O\,CH_2\,CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + Na\,Cl$$

Analyse.

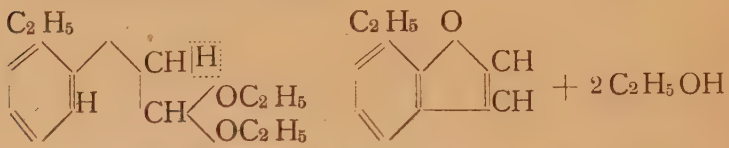
0,211 gr lieferten 0,544 gr CO_2 und 0,180 H_2O

Berechnet: für $C_{14}H_{22}O_3$	Gefunden:
C = 70,59	C = 70,44
H = 9,24	H = 9,50

6 Äthylcumaron.

Ich schlug zur Darstellung den Weg ein, dass ich das Acetal mit gekühlter H_2SO_4 kondensierte, wobei die ganze Masse gleichzeitig polymerisiert wurde. Bei der Condensation mit Schwefelsäure nahm die ganze Masse eine karmoisinrote Färbung an, die auf Wasserzusatz verschwand und in braun überging. Beim Destillieren des Polymeren bildete sich ein dunkles Öl

das mehrmals mit starkem Alkali behandelt wurde. Es wurde sodann die alkalische Masse mit Wasserdampf behandelt, und dann ging das Äthylcumaron in Öltropfen über. Nach dem Extrahieren mit Äther und Verdampfen hinterblieb es als Öl, das bei 215 ° siedete. Mit concentrierter Schwefelsäure wurde es erst weiss, dann beim Erwärmen carmoisinrot. Die Bildung erfolgt nach folgender Gleichung



Die Ausbeute betrug ca. 8 % der Theorie. Spec. Gew. 1,033 bei 24 °. Index 1,538. Berechnete Molekularrefraktion für $C_{10} H_{10} O F_4$ M = 43,68. Gefunden M 43,97.

Analyse:

0,145 lieferten 0,435 CO_2 und 0,091 $H_2 O$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,19	C = 81,98
H = 6,85	H = 7,01

Pikrat des 6 Äthylcumarons.

Es wurde versucht, das Pikrat darzustellen. Molekulare Mengen Pikrinsäure wurden mit Cumaron zusammengeschmolzen. Das erkaltete Gemisch erstarrte nicht, sondern blieb breiig. Auf Platten gestrichen, bildeten sich seine Componenten zurück.

Polymeres 6 Äthylcumaron.

Das Acetal wurde mit gekühlter $H_2 SO_4$ kurze Zeit behandelt. In Wasser gegossen, abfiltriert und in der

üblichen Weise mit Äther und Alkohol gereinigt. Es stellt ein bräunlich gefärbtes Pulver dar, das ziemlich schwer in Alkohol, leicht in Benzol und Äthylenbromid löslich war.

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,19	C = 82,06
H = 6,85	H = 6,92

0,227 gr lieferten 0,683 CO_2 und 0,141 H_2O.

Polymeres 6-Äthylcumaron.

Ein Teil des Acetales wurde mit Zinkchlorid und Eisessig condensiert, und die sich hier bildenden Massen wurden durch Lösen in Benzol und Fallen mit Alkohol gereinigt. Es stellte ein gelbbraunes Pulver dar, dessen Verhalten beim Erhitzen, sowie die Löslichkeitsverhältnisse den übrigen 6fachen Polymeren entsprechen, auch zeigte es keinen klaren Schmelzpunkt.

Analyse:

0,151 Subst. lieferten 0,454 CO_2 und 0,096 H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,19	C = 82,12
H = 6,85	H = 7,10

Molekulargewichtsbestimmung:

I. Angewandte Substanz 0,3532, angewandtes Äthylenbromid 48,021, Depression 0,102.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}3532 \cdot 118}{48{,}021 \cdot 0{,}102} = 850$$

II. Angewandtes Äthylenbromid 40,765, angewandte Substanz 0,313, Depression 0,10.

$$m = \frac{100 \cdot 0{,}313 \cdot 118}{40 \cdot 765 \cdot 0{,}10} = 857$$

Berechnet $6 \cdot 146 = 876$.

Im Laufe der Arbeit machte sich die Darstellung einiger neuer Phenylcarbaminsäureester nötig, deren Eigenschaften hier zusammengestellt sein mögen. Sie wurden alle nach derselben Methode dargestellt, nämlich: Äquivalente Mengen Phenylcyanat und des Phenols wurden im geschlossenen Rohr mehrere Stunden erwärmt, das Phenylcyanat, falls noch etwas unverändert, verjagt, mit Alkali die Spuren des Phenoles entfernt und der gewonnene Ester aus Alkohol mehrere Male umkrytallisiert. In mit Wasser verdünnten Säuren, Alkalien sind die Ester unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol und Äther.

Phenylcarbaminsäure-m-tolylester. Aus mKresol und Phenylcyanat. Smp. 125—126 °.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{13}NO_2$	
N = 6,16 %	N 6,15 %

0,253 gr lieferten bei 21° und 761 mm B 13,7 ccm N.

Phenylcarbaminsäure-as-m-Xylylester. Aus as.m Xylenol und Phenylcyanat. Smp. 102 °.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15}H_{15}NO_2$	
N = 5,81 %	N = 5,65 %

Analyse:

0,1928 gr lieferten bei 14° und 766 mm B 9,2 ccm N.

Phenylcarbaminsäure as-o-Xylylester. Aus as. o-Xylenol und Phenylcyanat. Smp. 116 °.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15}H_{15}NO_2$	
N = 5,81 %	N = 5,42

0,1059 gr lieferten bei 15° und 766 mm B 4,8 ccm N.

Phenylcarbaminsäure-vic-o Xylylester. Aus vic. o Xylenol und Phenylcyanat. Smp. 173 °.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,81 %	N = 5,60 %

0,1996 gr lieferten bei 21° und 747 mm B 10 ccm N.

Phenylcarbaminsäure-o-Äthylphenylester. Aus o-Äthylphenol und Phenylcyanat. Smp. 122°

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,81	N = 5,68

0,305 gr. lieferten bei 25° und 766 mm B 15,9 ccm N.

Phenylcarbaminsäure-p-Äthylphenylester. Aus p. Äthylphenol und Phenylcyanat. Smp. 116.

Berechnet: 5,81 Gefunden: 5,94

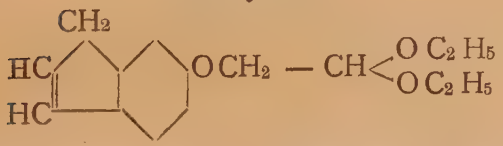
0,2026 Substanz lieferten bei 19° und 766 mm B 10,4 ccm. N.

Phenylcarbaminsäure-s. m-Xylylester. Aus sym. m. Xylenol und Phenylcyanat. Smp. 151—152.

0,176 gr lieferten (feuchten) 8,3 ccm N bei 13° und 766 mm.

Ber.: 5,81 Gef.: 5,61

Indenoxylacetal.



Anhangsweise mag noch diese Verbindung, die ich gelegentlich darstellte, Erwähnung finden. Zur Darstellung dieses Präparates ging ich vom Oxyinden aus. Dasselbe wurde zuerst von Moschner, Rostock dargestellt[1], und ein Teil davon mir in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt. Das Oxyinden wurde mit der berechneten Menge Chloracetal und Natrium, alles in alkoholischer Lösung 24 Stunden auf 180° erhitzt. Das gebildete Acetal wurde von etwa unverändertem Oxyinden durch Natronlauge befreit und nach

[1]) Privatmitteilung. Spezielle Veröffentlichung vorbehalten.

dem Extrahieren mit Äther und Verjagen des letzteren der Destillation unterworfen. Es siedet bei 308—310 ° unter normalem Druck ohne Zersetzung. Mit Schwefelsäure wird es zunächst weiss, dann violett; in Wasser gegossen wurde die Mischung hellblau, und aus dem Gemisch schied sich eine graue Masse ab. Auf diese Weise lässt sich vielleicht Inden und Cumaron zu einem Kern kombinieren.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15} H_{20} O_3$	
C = 72,58	C = 72,26
H = 8,06	H = 8,24

Analyse:

0,217 gr geben 0,575 CO_2 und 0,161 H_2O.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und besonders Herrn Prof. Dr. Stoermer, für die freundliche Unterstützung bei der Arbeit auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Rostock, im September 1899.